

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

49. Band, 6. Heft

(Ausgegeben im Juli 1928)



Leipzig 1928

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G.,
Wien und Leipzig

INHALT

	Seite
Felgl F. und Bäcker E. , Beiträge zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Atomgruppierung und spezifischer Affinität	401
Felgl F. und Deutsch A. , Über Silber- und Quecksilbersalze des Amidobenzo-thiazols	413
Felgl F. und Chargaff E. , Über die Reaktionsfähigkeit von Jod in organischen Lösungsmitteln (I.)	417
Späth E. und Bretschneider H. , Über die wirksamen Bestandteile der Para-Cotorinde. Synthese des Protocotins und des Methylprotocotins	429
Körner E. und Hecht F. , Beiträge zur Methodik der chemischen Analyse der Uranpechblenden, I. Teil	438
Körner E. und Hecht F. , Beiträge zur Methodik der chemischen Analyse der Uranpechblenden, II. Teil	444
Hecht F. und Körner E. , Der Thoriumgehalt der Katangapecthblende	460

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Rollett A.**, Über die sauren Bestandteile des Sandarakharzes.
- Machek G. und Graf A.**, Über den Verlauf der Friedel-Crafts'schen Reaktion beim Anthrachinon-1, 2-dicarbonsäureanhydrid.
- Weiß R. und Knapp W.**, Über die Einwirkung des Phthalylehlorids auf *m*-Methoxybenzoesäure und *m*-Kresolmethyläther.
- Dischendorfer O. und Nesitka E.**, Über nitrierte *m*s-Phenyl-dinaphthopyrane. (3. Mitteilung.) (Mit 2 Textfiguren.)
- Leithe W.**, Über die natürliche Drehung des polarisierten Lichtes durch optisch aktive Basen. I.
- Koller G. und Strang E.**, Über eine Synthese der Acridinsäure (Chinolin-2, 3-dicarbonsäure).
- Koller G. und Krakauer E.**, Über eine Synthese des Acridons und Acridins.
- Gebauer-Füllnegg E. und Meißner F.**, Zur Frage der Darstellung von Derivaten der Phenol-Monosulfochloride.
- Gebauer-Füllnegg E. und Jusa E.**, Über Arylsulfophenylchloramide.
- Riesz E. und Frankfurter W.**, Über schwefelhaltige Derivate des Acetophenons.
- Zinke A., Dadieu A., Funke K. und Pongratz A.**, Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. (XVII. Mitteilung.)
- Pongratz A.**, Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. (XVIII. Mitteilung.)
- Dischendorfer O.**, Über eine Abbausäure des α -Naphthols.
- Müller A. und Rölz E.**, Über eine neue Darstellung von 1, 5-Dioxy-*n*-pentan (Pentamethylenglykol) und 1, 5-Dijod-*n*-pentan.
- Weiß R.**, Versuche zur Darstellung von Acridonderivaten.
- Weiß R. und Merksammer E.**, Über eine neue Synthese von Cumarinderivaten.
- Blumenstock-Halward E. und Jusa E.**, Über die farbvertiefende Wirkung der Methylmercaptogruppe in Azofarbstoffen. (I. Mitteilung.)
- Blumenstock-Halward E. und Riesz E.**, Über die farbvertiefende Wirkung der Methylmercaptogruppe in Azofarbstoffen. (II. Mitteilung.)
- Koller G. und Strang E.**, Über eine Synthese des 2, 4-Dioxy-6, 7-benzo-1, 8-naphthyridin-3-carbonsäure-methylesters.

Beiträge zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Atomgruppierung und spezifischer Affinität

(VIII. Mitteilung)

Über einige Additionsverbindungen von Thallium-Dienolsalzen mit CS_2

Von

Fritz Feigl und Ernst Bäcker

Aus dem II. Chemischen Universitätsinstitut Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1928)

Für den Nachweis von Schwefelkohlenstoff hat E. Kurovski¹ gelegentlich einer Untersuchung über Acetylacetonate von Schwermetallen die Verwendung der Reaktion zwischen Thallium-Acetylacetonat und CS_2 angegeben. Hierbei entsteht in indifferenten Lösungsmitteln ein orangefarbiger Niederschlag, bei sehr kleinen CS_2 -Mengen eine Gelbfärbung. Die Reaktion ist von sehr hoher Empfindlichkeit, so daß ihre Anwendung in der organischen Analyse² empfohlen wird. Die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung war, die bisher noch nicht bekannte Zusammensetzung und Konstitution der aus Thallium-Acetylacetonat und CS_2 entstehenden Verbindung aufzuklären; ferner sollte ermittelt werden, ob die von Kurovski beobachtete Reaktion nur mit Thallium-Acetylacetonat erfolgt und demnach als eine Spezialreaktion aufzufassen ist, oder ob auch andere Schwermetall-Acetylacetonate in analoger Weise zu reagieren vermögen, schließlich sollte festgestellt werden, ob auch andere Thalliumenolsalze sich gegen CS_2 ebenso verhalten wie das Thallium-Acetylacetonat.

Bei der Untersuchung der Ag, Cu, Pb und Hg-Salze des Acetylacetons zeigte es sich, daß in indifferenten organischen Lösungsmitteln mit Schwefelkohlenstoff keine Reaktion erfolgt, da weder eine Verfärbung eintritt, noch ein Niederschlag ausfällt. Dagegen gibt das Thallium-Acetylacetonat mit verschiedenen anderen organischen schwefelhaltigen Verbindungen, wie Thioharnstoff, Thiocarbanilid, Merkaptan, Niederschläge; definierte Verbindungen haben sich aus diesen Reaktionsprodukten bisher nicht isolieren lassen. Versuche über die Einwirkung von CS_2 auf Thalliumazetat sowie auf anorganische Thalliumsalze in wässriger Lösung bzw. Emulsion verliefen durchwegs negativ. Es spielt demnach bei der Umsetzung mit CS_2 offenbar die Besonderheit der Bindung des Thalliums in einem Enolsalz eine Rolle und dies veranlaßt, das Verhalten solcher organischer Verbindungen zu untersuchen, die eine enolisierbare Carbonylgruppe enthalten. In nachstehender Tabelle sind die diesbezüglich

¹ Ber. 43 (I), 1079 (1910).

² Vgl. Rosenthaler, Der Nachweis organischer Verbindungen, II. Aufl., 1923, S. 636.

überprüften Verbindungen eingetragen. Es wurde so vorgegangen, daß sowohl Thalliumenolsalze isoliert und in benzolischer oder alkoholischer Lösung mit CS_2 vereinigt wurden, als auch Tl_2CO_3 in ein Gemisch von CS_2 und Keton, im Benzol oder Alkohol gelöst, eingetragen und erhitzt wurde. Unter diesen Bedingungen erwiesen sich nicht alle Ketone als befähigt, mit Tl und CS_2 unter Bildung von Niederschlägen zu reagieren; teilweise trat bloß intensive Verfärbung auf, teilweise konnte trotz des Bestehens von Thalliumenolaten mit CS_2 keinerlei Reaktion beobachtet werden.

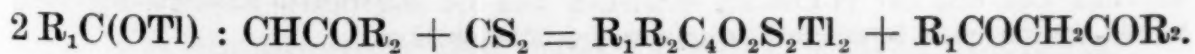
Tabelle.

		Tl-Salz	Verbindung mit CS_2	
			Formel	Farbe
1. Acetylaceton	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Tl}$	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{S}_2\text{Tl}_2$	orange
2. Monomethylacetylaceton.	$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Tl}$	keine CS_2 -Verbindung	—
3. Pentanolon (4, 2)	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{COCH}_3$	—	keine CS_2 -Verbindung	—
4. Benzoylacetone	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{Tl}$	$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2\text{Tl}_2$	rot
5. Benzoylacetoneanil	$\text{CH}_3\text{CCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$	—	keine CS_2 -Verbindung	—
6. Monomethylbenzoylacetone	$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$	—	keine CS_2 -Verbindung	—
7. Dibenzoylmethan	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Tl}$	keine CS_2 -Verbindung	—
8. Acetessigester	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Tl}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2\text{Tl}_2$	rot
9. Benzoylessigester	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	—	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S}_2\text{Tl}_2$	gelb
10. Malonester ..	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	—	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}_2\text{Tl}_2$	orange
11. Diacetbernsteinsäure-diäthylester ...	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	—	keine CS_2 -Verbindung	—
12. Acetylbrenztraubensäure-äthylester ...	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CO} \quad \text{COCH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$	nicht isolierbar	keine CS_2 -Verbindung	—
13. Benzoylbrenztraubensäure-äthylester ...	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCOC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4\text{Tl}$	nicht isolierbar	rot
14. Oxalessigester	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCOC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Tl}$	nicht isolierbar	rot
15. Diacetyl	$\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$	—	nicht isolierbar	rot
16. Acetonylacetone	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$	—	keine CS_2 -Verbindung	—

Wenn als Zeichen des Entstehens einer Verbindung zwischen Thallium, dem Keton und Schwefelkohlenstoff die Bildung eines farbigen Niederschlages (Nr. 1, 4, 7, 8, 9) oder Farbvertiefung (Nr. 12, 13, 14) angenommen wird, dann läßt sich aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial schließen, daß (mit einer Ausnahme, Nr. 10) lediglich 1,3-Diketone, bzw. β -Ketonsäureester, welche die Atomgruppe $\text{—CO-CH}_2\text{-CO—}$ enthalten, reaktionsfähig sind. Sowohl die Substitution in der CH_2 -Gruppe (vgl. Nr. 2 und 6), als auch der Ersatz eines Carbonylsauerstoffes durch den Anilidrest (Nr. 5), verhindern eine Umsetzung. Eine alkoholische OH-Gruppe an Stelle einer Enolgruppe verhindert, wie das Verhalten des Pentanolons (Nr. 3) zeigt, sowohl die Bildung eines Tl-Salzes als auch die Entstehung einer farbigen CS_2 -Verbindung. Die Ketone: Aceton, Diacetyl, Acetylaceton und Bernsteinsäurediäthylester, die zwar enolisierbar sind, aber nicht die Atomgruppe $\text{—CO-CH}_2\text{-CO—}$ aufweisen, sind nicht reaktionsfähig. Die an diese Atomgruppe anschließenden Reste sind nur insofern von Belang, als sie die Löslichkeit, die Farbe und die Ausbeute der entstehenden CS_2 -Körper zu beeinträchtigen vermögen.

Nach K. H. Meyer³ nimmt bei Verbindungen mit der allgemeinen Formel $\text{R-CO-CH}_2\text{-CO-R}$ die Enolisierungstendenz zu, wenn R der Reihenfolge nach durch die Gruppen OCH_3 , OC_2H_5 , OH, NHC_6H_5 , CH_3 , C_6H_5 , COOR dargestellt wird. Demgemäß hat der Malonester unter allen untersuchten Verbindungen die geringste Enolisierung; diese Verbindung nimmt auch eine Ausnahmstellung ein und erwies sich zu einer Reaktion mit Tl und CS_2 als unfähig. Bei den unter Nr. 12, 13 und 14 angeführten Verbindungen wurde erwartet, daß sie entsprechend ihrer weitergehenden Enolisierbarkeit ganz besonders leicht mit Tl und CS_2 reagieren und zu isolierbaren Verbindungen führen sollten. Dies traf jedoch nicht zu, denn es konnten keine festen Salze erhalten werden und eine Umsetzung war nur durch eine Farbvertiefung beim Zusammenbringen der Komponenten zu erkennen.

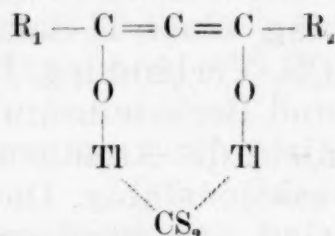
Die formelrein erhaltenen Verbindungen der Thalliumsalze der Enole mit Schwefelkohlenstoff bestehen nach der Analyse aus zwei Atomen Thallium, einem Äquivalent des betreffenden Diketons und einem Molekül CS_2 . Für ihre Bildung käme folgende Reaktionsgleichung in Betracht



In der Tat läßt sich auch bei der Einwirkung von reinem Thallium-Acetylacetonat auf CS_2 nach der Entfernung des Niederschlages im Filtrat kein Tl, wohl aber mittels der FeCl_3 -Reaktion Acetylaceton nachweisen. Was die Bindung des

³ Ber. 45, 2843 (1912).

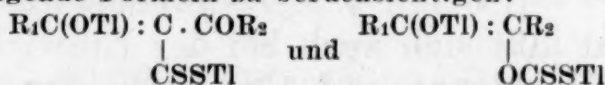
CS₂ anlangt, so läßt der nachstehend beschriebene Versuch eine Schlußfolgerung zu: Die CS₂-Verbindungen sind gegen verdünnte Säuren und Basen sehr widerstandsfähig. Von konzentrierter H₂SO₄ und HNO₃ werden sie angegriffen und in der Hitze völlig zersetzt; wird die Einwirkung von H₂SO₄ bei der Anwesenheit von KJ vorgenommen und mit Äther ausgeschüttelt, so entsteht TlJ und in der ätherischen Schichte läßt sich CS₂ und das angewendete Keton nachweisen. Wir schließen deshalb, daß die hier untersuchten Verbindungen als Thallo-Dienolate aufzufassen sind, welche ein Molekül CS₂ addiert enthalten; hiefür käme folgende Koordinationsformel in Betracht ⁴:



Daß die zweifache Enolisierung lediglich von der zwischen den CO-Gruppen befindlichen Methylengruppe aus erfolgt, beweist einerseits die Reaktionsfähigkeit des Dibenzoylmethans (C₆H₅COCH₂COC₆H₅), bei dem nur eine solche Enolisierung möglich ist, andererseits das Ausbleiben der Reaktion bei den in der CH₂-Gruppe methylierten Derivaten des Acetyl- und Benzoylacetons. Diese Auffassung der Enolisierung entspricht den Befunden von Scheibler und Herold ⁵, die aus den Reaktionsprodukten bei der Ozonspaltung gefolgert haben, daß bei 1,3-Diketonen die Enolisation stets durch Abwanderung von H-Atomen der mittelständigen Methylengruppe erfolgt.

Die für die Thalliumverbindungen angenommene Koordinationsformel stellt ein 8-Ringsystem dar; eine derartige Ringbildung ist sterisch möglich und die Färbung, große Beständigkeit und Unlöslichkeit unserer Körper spricht gleichfalls dafür. Die Entstehung abnormaler Verbindungstypen infolge Komplexsalzbildung ist in der Chemie der anorganischen Komplexsalze häufig anzutreffen; in den Rahmen derartiger Beobachtungen würden sich die Feststellungen der vorliegenden Untersuchung einordnen, daß bei gewissen Ketonen, die normalerweise mit Thallium und anderen Metallen nur Monoenolsalze

⁴ Für die Konstitution der farbigen Thalliumverbindungen, die durch Einwirkung von CS₂ auf Tl-Enolate entstehen und die angeführte Zusammensetzung haben, waren noch folgende Formeln zu berücksichtigen:



Gegen die Annahme solcher Formeln ist jedoch einzuwenden, daß derartige Derivate der Dithiokohlensäure gemäß ihrer SH-Gruppe auch mit anderen Metallen, insbesondere den Schwefelaffinen, Salze geben sollten, was jedoch, wie schon angeführt, nicht der Fall ist.

⁵ Ann. 405, 295 (1914).

bilden, durch Kompleksalzbildung die Entstehung von Dienolaten erzwungen wird.

Eine analytische Auswertung der Reaktion zum Nachweis von Thallium erwies sich als nicht möglich, da die Empfindlichkeit in bezug auf Thallium nicht so groß ist, daß sie einen Vorteil gegenüber den jetzt üblichen Nachweisen bietet. Dagegen könnte die Reaktion in der organischen Analyse vielleicht zur Feststellung von 1,3-Diketonen angewendet werden, obwohl bemerkt werden muß, daß die Konzentration des Diketons nicht zu klein sein darf, um einen exakten Nachweis zu ermöglichen.

Beschreibung der Versuche.

I. Versuche mit Acetylaceton ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$).

Das Acetylaceton wurde nach L. Claisen⁶ aus Essigester und Aceton mit Natriumamid dargestellt und durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt.

Das Thalliumsalz des Acetylacetons entsteht durch Kochen einer Lösung von Acetylaceton in absolutem Alkohol mit festem Tl_2CO_3 oder besser TlOH . Doch gelingt es selbst bei Verwendung eines großen Überschusses vom Thalliumsalz stets nur einen Bruchteil des Acetylacetons zur Reaktion zu bringen. Nach dem Filtrieren wird die Lösung eingeeengt und mit Äther das Thalliumenolat gefällt. Es bildet nach dem Absaugen und Waschen mit Äther weiße Nadeln, die sich beim Erwärmen zersetzen. Löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Toluol, Xylol, unlöslich in Äther, Petroläther, Ligroin und Chloroform.

Die Analysen dieser und der folgenden Tl-haltigen Verbindungen wurden in der folgenden Weise durchgeführt: Die organischen Verbindungen wurden durch Kochen mit HNO_3 zersetzt und die HNO_3 durch Eindampfen bis zur Trockene vertrieben. Man nimmt noch einmal mit HNO_3 auf, verdampft und wiederholt dies eventuell noch einige Male. Von dem nach dem Verdünnen mit Wasser doch noch ungelöst bleibenden organischen Rest wird abfiltriert, Ammonacetat dazugefügt und das Thallium nach Barteczko⁷ mit KJ als TlJ gefällt und als solches gewogen. Die Resultate fallen stets etwas zu niedrig aus, doch steht eine bessere Analysenmethode zur Bestimmung des Tl nicht zur Verfügung.

0.1242 g Substanz: 0.1351 g TlJ .

$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Tl}$: Ber. für 67.3% Tl.

Gef.: 67.1% Tl.

CS_2 -Verbindung des Acetylaceton-Thalliumdienolats.

Bei den Versuchen zur Reindarstellung der CS_2 -Körper wurde die Wahrnehmung gemacht, daß es sehr schwer ist, zu

⁶ Ber. 38, 695 (1905).

⁷ Anorg. Ch. 61, 238 (1908).

einheitlich zusammengesetzten Körpern zu gelangen. Die Farbe des aus CS_2 und Tl erhaltenen Niederschlages wechselt je nach dem Lösungsmittel, je nach der Konzentration und Temperatur während der Dauer der Einwirkung von gelb bis rot, der Tl- und S-Gehalt schwankte in weiten Grenzen. Obwohl die Körper weitgehend wasserbeständig sind, gelingt ihre Reindarstellung nur in absolut wasserfreien Lösungsmitteln, und die Außerachtlassung dieses Umstandes hatte bewirkt, daß vorerst eine große Anzahl von Versuchen nicht zum Ziel führte.

Löst man das Thalliumacetylacetonat in trockenem Benzol und fügt wenig CS_2 hinzu, so färbt sich nach einigen Minuten die Lösung gelb, die Färbung vertieft sich immer mehr, bis nach ca. $\frac{1}{2}$ Stunde (beim Kochen sofort, doch ist der Körper dann nicht rein) ein gelber Niederschlag ausfällt, der sich an den Wänden des Gefäßes ansetzt. Man schüttelt kräftig durch, kocht einmal auf und saugt nach einigen Stunden den Niederschlag ab, wäscht gründlich mit Benzol und schließlich mit Äther. Der Körper bildet nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator ein orangefarbiges, feines Pulver, das auch unter stärkster Vergrößerung keine Kristalle erkennen läßt, sondern ein typisch amorphes Aussehen zeigt. Es ist unlöslich in allen Lösungsmitteln und zersetzt sich bei etwa 80° .

Analyse:

0·1421 g Substanz: 0·1614 g TlJ.

0·1852 " " 0·0851 " CO_2 .

0·1852 " " 0·0163 " H_2O .

0·1115 " " 0·0902 " BaSO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{S}_2\text{Tl}_2$. Ber.: 71·1% Tl; 12·3% C; 1·03% H; 10·9% S.

Gef.: 69·9% Tl; 12·4% C; 0·99% H; 11·1% S.

II. Versuche mit Monomethylacetylaceton $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$.

Das Monomethylacetylaceton wurde nach L. Claisen⁸ aus Acetylaceton in absolut alkoholischer Lösung und Methyljodid mit K_2CO_3 hergestellt und durch Vakuumdestillation gereinigt.

Das Thalliumsalz des Methylacetylacetons wurde in gleicher Weise wie das Thalliumsalz des Acetylacetons dargestellt.

0·0980 g Substanz: 0·1016 g TlJ.

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Tl}$. Ber.: 64·4% Tl.

Gef.: 64·0% Tl.

Mit CS_2 wurde trotz vielfacher Variation der Versuchsbedingungen keine Verbindung erhalten.

⁸ Ber. 27, 3184 (1896). Ann. 277, 197 (1894).

III. Versuche mit Pentanol(4)on(2) (δ Oxy β oxopentan) ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{COCH}_3$).

Dieser Körper wurde nach der Vorschrift von Claisen⁹ unter Berücksichtigung der Beobachtungen von Wohl und Maag¹⁰ hergestellt. Obwohl kein Thalliumenolat isoliert werden konnte, wurden Versuche angestellt, durch Kochen von Thalliumkarbonat und CS_2 mit dem Pentanolon in benzofischer und alkoholischer Lösung zu einer Verbindung zu gelangen. Auch diese Versuche führten zu keinem Erfolg.

IV. Versuche mit Benzoylacetone ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$).

Das Benzoylacetone wurde nach L. Claisen¹¹ aus Acetophenon und Essigester durch Natrium kondensiert und aus Alkohol umkristallisiert.

Das Thalliumsalz des Benzoylacetons wurde durch mehrstündiges Kochen einer Lösung von Benzoylacetone in trockenem Xylol mit einem Überschuß von Tl_2CO_3 dargestellt. Die filtrierte und eingedampfte Lösung gibt eine geringe Kristallisation des hellgelben Salzes. Es ist im Gegensatz zum Thalliumacetylacetone in allen organischen Lösungsmitteln (auch in Äther) löslich.

0.0821 g Substanz: 0.0733 g TlJ.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{Tl}$. Ber.: 55.96 % Tl.

Gef.: 57.7 % Tl.

Die CS_2 -Verbindung des Benzoylacetone-Thalliumdienolats wird am besten so dargestellt, daß man, ohne das Thalliummonoenolat zu isolieren, dessen Xylollösung mit absolut trockenem Benzol verdünnt und mit CS_2 versetzt. Die Lösung färbt sich alsbald rot, und ein Niederschlag fällt aus, der nach dem Aufkochen abgesaugt wird. Die Reinigung ist dieselbe wie bei dem unter I beschriebenen Körper, ebenso gleicht er diesem in seinen Eigenschaften, abgesehen von seiner tieferen, zinnoberroten Färbung.

0.2550 g Substanz: 0.2637 g TlJ.

0.1910 " " 0.1949 " TlJ.

0.1933 " " 0.1987 " TlJ.

0.1986 " " 0.2030 " TlJ.

0.2560 " " 0.1898 " CO_2 .

0.2560 " " 0.0328 " H_2O .

0.1275 " " 0.0950 " BaSO_4 .

0.2865 " " 0.2011 " BaSO_4 .

⁹ Ann. 306, 324 (1899).

¹⁰ Ber. 43 (3), 3283 (1910).

¹¹ Ber. 38, 695 (1905). Ber. 16, 2240 (1885).

$C_{11}H_8O_2S_2Tl_2$. Ber.: 63·4% Tl; 20·46% C; 1·24% H; 9·95% S.
 Gef.: 63·3% Tl; 20·14% C; 1·44% H; 10·29% S.
 62·9% . 9·6% S.
 62·8% .
 63·05% .

V. Versuche mit dem Anil des Benzoylacetons.

Das Anil des Benzoylacetons wurde nach Beyer¹² aus Benzoylacetone und Anilin dargestellt. Es ist weder zur Salzbildung mit Thallium noch zur Bildung einer Schwefelkohlenstoffverbindung fähig.

VI. Versuche mit Monomethylbenzoylacetone $(CH_3COCH(CH_3)COC_6H_5)$.

Dieses Substitutionsprodukt wurde nach Dieckmann¹³ durch Einwirkung von Jodmethyl auf die methylalkoholische Lösung des Natriumsalzes des Benzoylacetons hergestellt.

Das Thalliumsalz des Methylbenzoylacetons bildet hellgelbe Kristalle, die sich nach dem Kochen von Methylbenzoylacetone in benzolischer Lösung mit Tl_2CO_3 nach dem Filtrieren und Einengen abscheiden.

0·0633 g Substanz: 0·0548 g TlJ.

$C_{11}H_{11}O_2Tl$. Ber.: 53·9% Tl.

Gef.: 53·5% Tl.

Es war nicht möglich, eine Schwefelkohlenstoffverbindung dieses Thalliumsalzes zu erhalten.

VII. Versuche mit Dibenzoylmethan $(C_6H_5COCH_2COC_6H_5)$.

Das Dibenzoylmethan wurde nach L. Claisen¹⁴ durch Kondensation von Benzoesäureäthylester und Acetophenon mittels metallischem Natrium hergestellt. Reinigung durch Umkristallisieren aus Methylalkohol. Das Thalliumsalz des Dibenzoylmethans wird durch Kochen der Lösung des Dibenzoylmethans in absolutem Xylol mit Tl_2CO_3 erhalten. Nach dem Filtrieren scheidet sich beim Erkalten ein gelber Kristallbrei ab, der in üblicher Weise gereinigt wird.

0·2504 g Substanz: 0·1926 g TlJ.

$C_{15}H_{11}O_2Tl$. Ber.: 47·8% Tl.

Gef.: 47·45% Tl.

¹² Ber. 22, 1770, 2188 (1889).

¹³ Ber. 45, 2686 (1912). Ber. 55, 2480 (1922).

¹⁴ Ann. 291, 52 (1896).

Die CS_2 -Verbindung des Dibenzoylmethan-Thalliumdienolats wird ebenso wie der unter IV beschriebene Körper hergestellt und gereinigt. Sie bildet ein karminrotes feines Pulver, das sich bei ca. 150° zersetzt.

0.2461 g Substanz: 0.2288 g TlJ .

0.1341 " " : 0.0900 " BaSO_4 .

0.1241 " " : 0.1233 " CO_2 .

0.1242 " " : 0.0156 " H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2\text{Tl}_2$. Ber.: 57.8% Tl ; 9.06% S ; 27.17% C ; 1.39% H .

Gef.: 57.7% Tl ; 9.21% S ; 27.10% C ; 1.41% H .

VIII. Versuche mit Acetessigester ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$).

Ein Thalliumsalz des Acetessigesters zu isolieren, ist nicht gelungen. Eine Lösung von Acetessigester in absolutem Alkohol löst wohl Tl_2CO_3 , jedoch nur sehr wenig, und längeres Kochen muß wegen Gefahr einer Zersetzung vermieden werden. Beim Einengen scheidet sich nichts ab, dampft man zur Trockene, so tritt Zersetzung ein. Verdampft man den Alkohol und den überschüssigen Acetessigester im Vakuum, so hinterbleibt ein dunkles Öl, das nicht zur Kristallisation zu bringen ist. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Benzoylessigester.

Obwohl sich ein Thalliumenolat nicht isolieren ließ, so gelingt die Darstellung der CS_2 -Verbindung des Acetessigester-Thalliumdienolats auf folgende Weise: Eine Lösung von frisch destilliertem Acetessigester in trockenem Benzol wurde 2 Stunden am Wasserbad mit Tl_2CO_3 erwärmt, vom Ungelösten abfiltriert, mit CS_2 versetzt und einige Minuten weiter erhitzt. Nach zweitägigem Stehen war ein gelber Niederschlag entstanden, der abgenutscht und mit Benzol und Äther gewaschen wurde.

0.1187 g Substanz: 0.1288 g TlJ .

0.0873 " " : 0.0695 " BaSO_4 .

0.1450 " " : 0.0709 " CO_2 .

0.1450 " " : 0.0132 " H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}_2\text{Tl}_2$. Ber.: 66.72% Tl ; 10.45% S ; 13.70% C ; 1.30% H .

Gef.: 66.95% Tl ; 10.92% S ; 13.32% C ; 1.01% H .

IX. Versuche mit Benzoylessigester ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$).

Der Benzoylessigester wurde nach L. Claisen¹⁵ dargestellt. Über sein Tl -Salz vergleiche das unter VIII. Gesagte.

Für die Darstellung und Eigenschaften der CS_2 -Verbindung des Benzoylessigester-Thalliumdi-

¹⁵ Ann. 291, 67, 71 (1896).

enolats gilt das unter VIII. Berichtete. Sie ist ein orangefarbenes Pulver.

0.0940 g Substanz: 0.0921 g TlJ.

0.0888 " " 0.0593 " BaSO₄.

0.0842 " " 0.0650 " CO₂.

0.0842 " " 0.0113 " H₂O.

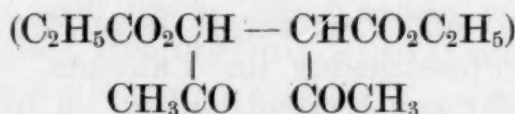
C₁₂H₁₀O₃S₂Tl₂. Ber.: 60.6% Tl; 9.50% S; 21.35% C; 1.38% H.

Gef.: 60.4% Tl; 9.19% S; 21.5% C; 1.50% H.

X. Versuche mit Malonester (C₂H₅OCOCH₂COOC₂H₅).

Durch Einwirkung von Malonsäurediäthylester auf Tl₂CO₃ oder TlOH erfolgt weder Auflösung, noch tritt CO₂-Entwicklung auf. Kocht man den Ester mit einem Thalliumsalz und CS₂, so ist weder Niederschlagsbildung noch Verfärbung wahrzunehmen.

XI. Versuche mit Diacetbernsteinsäurediäthylester.



Dieser Körper wurde nach Knorr¹⁶ aus dem Natriumsalz des Acetessigesters durch Oxydation mit Jod dargestellt und aus 50%iger Essigsäure umkristallisiert. Er greift in alkoholischer oder Xylollösung ziemlich lebhaft Tl₂CO₃ an, doch ließ sich kein einheitliches Salz isolieren, da der beim Eindampfen abgeschiedene Körper vielleicht ein Gemisch des Mono- und Dienolsalzes zu sein scheint. Jedenfalls reagiert deren Lösung in keinem Lösungsmittel mit CS₂.

XII. Versuche mit Acetylbernsteinsäurediäthylester (Oxalaceton) (CH₃COCH₂COCO₂C₂H₅).

Das Oxalaceton wurde nach L. Claisen¹⁷ durch Kondensation von Oxalsäurediäthylester und Aceton mittels Natriumäthylat gewonnen und durch Destillation bei 40 mm Druck gereinigt.

Das Thalliumsalz des Oxalacetons entsteht durch Einwirkenlassen der absolut alkoholischen Lösung von Oxalaceton auf Tl₂CO₃. Nach dem Filtrieren und Eindampfen scheiden sich gelbe Kristalle ab.

0.1108 g Substanz: 0.1008 TlJ.

C₇H₉O₄ Tl. Ber.: 56.55% Tl.

Gef.: 56.2% Tl.

¹⁶ Ber. 20, 2189 (1887).

¹⁷ Ber. 20, 2189 (1887).

Versetzt man z. B. die Benzollösung des Oxalaceton-Thalliumsalzes mit CS_2 , so tritt fast augenblicklich Rotfärbung der Mischung ein, doch es scheidet sich weder in der Kälte nach vieltägigem Stehen noch in der Hitze ein Niederschlag ab. Versuche, aus der gefärbten Lösung durch Zusatz von Äther usw. Fällungen herbeizuführen, hatten keinen Erfolg. Dampft man die Lösung ab, so scheidet sich ein rotes Öl ab, das auch in einer Kältemischung nicht erstarrt, sondern nur vereinzelte Kristalle ausfallen läßt, die sich aber als unverändertes Thalliumsalz erwiesen.

XIII. Versuche mit Benzoylbrenztraubensäureäthylester (Oxalacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$).

Das Oxalacetophenon wurde nach L. Claisen¹⁸ aus Oxalsäure-diäthylester und Acetophenon durch Kondensation mittels Natriumäthylat dargestellt und durch Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt. Das Thalliumsalz des Oxalacetophenons wird wie unter XII. dargestellt. Es bildet gelbe Kristalle.

0.0638 g Substanz: 0.0498 g TlJ.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Tl}$. Ber.: 48.3 % Tl.

Gef.: 48.2 % Tl.

Bezüglich der Versuche zur Darstellung des CS_2 -Körpers gilt das gleiche wie bei XII.

XIV. Versuche mit Oxalessigester ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCOCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$).

Der Oxalessigester wird nach Wislicenus¹⁹ über sein Natriumsalz aus Oxalsäure-diäthylester, Essigester und Na hergestellt. Das Thalliumsalz des Oxalessigesters entsteht durch Einwirkung des erwärmten Esters auf Tl_2CO_3 und wird durch Umkristallisation aus Alkohol gereinigt.

0.1103 g Substanz: 0.0933 g TlJ.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Tl}$. Ber.: 52.23 % Tl.

Gef.: 52.1 % Tl.

Was die Versuche zur Darstellung der CS_2 -Verbindung betrifft, so gilt auch hier das unter XII. Gesagte.

XV. Versuche mit Diacetyl ($\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$).

Das Diacetyl wurde nach Diels und Stefan²⁰ aus Äthylmethylketon über das Isonitrosomethylaceton dargestellt und durch Rektifikation gereinigt. Es gibt weder ein Thalliumsalz noch eine CS_2 -Verbindung.

¹⁸ L. c.

¹⁹ Ann. 246, 315 (1888).

²⁰ Ber. 40, 4338 (1907).

XVI. Versuche mit Acetonylaceton ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$).

Dieses 1,4-Diketon wurde nach Knorr²¹ durch Spaltung des Diacetbernsteinsäurediäthylesters mit Pottasche dargestellt und durch Vakuumdestillation gereinigt. Es gibt weder ein Thalliumsalz noch eine CS_2 -Verbindung.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Hilfe eines Stipendiums der Van-t'Hoff-Stiftung durchgeführt.

²¹ Ber. 33, 1219 (1900).

Über Silber- und Quecksilbersalze des Amido- benzothiazols

Von

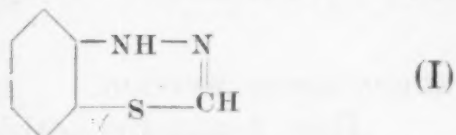
Fritz Feigl und Arnold Deutsch

Aus dem II. Chemischen Universitätsinstitut in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1928)

Gelegentlich von Versuchen, die Fähigkeit organischer Verbindungen mit NH-Gruppen zur Bildung von Silbersalzen analytisch auszuwerten, wurde auch das Verhalten der Verbindung $C_7H_6N_2S$ überprüft; dieselbe wurde erstmalig von E. Fischer und C. D. Besthorn¹ durch Erhitzen von Phenylthiosemikarbazid mit 20%iger Salzsäure unter Druck dargestellt. E. Harries und E. Löwenstein² haben ihr als Phenyl-

thiosemikarbazid die Strukturformel



zugewiesen; später hat A. H u g e r s h o f f³ durch Einwirkung von Brom auf Phenylthioharnstoff in Chloroform eine Verbindung gewonnen, die sich nach Analyse, Schmelzpunkt und Verhalten als identisch mit der vorgenannten Verbindung erwies und die er nach der Darstellung als Amidobenzothiazol



bezeichnet hat.

Da in zahlreichen organischen Verbindungen die H-Atome darin enthaltener NH-Gruppen durch Ag, häufig auch durch Hg ersetzbar sind, so ließ dies erwarten, daß auch die Zusammensetzung der Salze einen Hinweis auf die Konstitution der Verbindung $C_7H_6N_2S$ liefern müßte. Die Verbindungen I und II unterscheiden sich durch die Zahl der darin enthaltenen NH-Gruppen; sie müßten demnach gegenüber Ag und Hg wie ein- oder zweibasische Säuren fungieren.

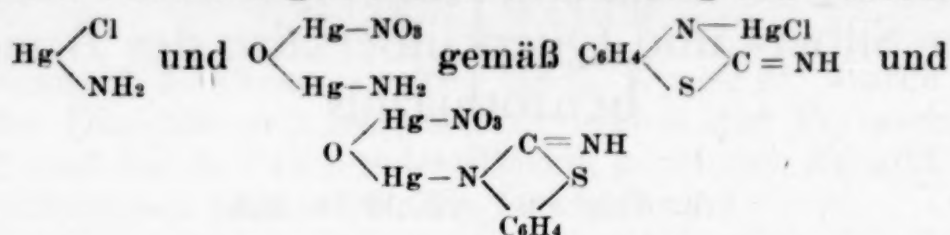
Von Fischer und Besthorn war ein weißes Ag-Salz von der Formel $AgC_7H_5N_2S$ bereits beschrieben worden. Wir konnten außer dieser Verbindung noch die gelben Salze $Ag_2C_7H_4N_2S$ und $HgC_7H_4N_2S$ darstellen, die mit der Formulierung von $C_7H_6N_2S$ als Amidobenzothiazol gemäß II in Einklang stehen. Durch Umsetzung von Hg-Salzen mit Amidobenzothiazol konnten ferner noch die Salze $HgCl_2 \cdot C_7H_6N_2S$ (I), $HgClC_7H_5N_2S$ (II) und $Hg_2O(NO_3)C_7H_5N_2S$ (III) isoliert werden. Die beiden letzt-

¹ Ann. 212, 326 (1882).

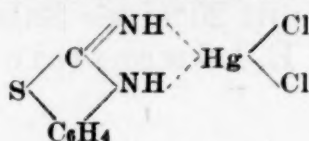
² Ber. 27, 862 (1894).

³ Ber. 36, 3121 (1903).

genannten Verbindungen dürfen wohl analog den Verbindungen



zu formulieren sein⁴⁾; es verhält sich demnach das Amidobenzothiazol wie NH_3 . Die Additionsverbindung $\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$ kann als Vorverbindung zu II aufgefaßt werden; sie entsteht in alkoholischer Lösung durch Vereinigung der Komponenten (analog wie die Verbindung $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$) und geht durch Waschen mit Wasser teilweise, durch Erhitzen mit Wasser vollständig in II über. Der Additionsverbindung kann als Anlagerungsverbindung die Koordinationsformel



zugewiesen werden.

Das Amidobenzothiazol erweist sich nach den vorstehend genannten Salzen als eine amphotere Verbindung; ihr basischer Charakter kommt noch in einem Perjodid zur Geltung, das nach der Analyse die Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{S} \cdot \text{HJ} \cdot \text{J}_2$ besitzt.

Außer mit Ag- und Hg-Salzen liefert das Amidobenzothiazol mit keinerlei Metallsalzen unlösliche Niederschläge; das Thiazol läßt sich zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Silber verwenden, da das Ag-Salz in Wasser weitgehend unlöslich ist. 0.00004 g Ag in 2 cm³ lassen sich noch durch Niederschlagsbildung erkennen⁵.

Experimenteller Teil.

Amidobenzothiazol wurde nach E. Fischer und Besthorn⁶ durch Erhitzen von Phenylthiosemikarbazid und HCl im Bombenrohr hergestellt.

1. $\text{AgC}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S}$.

Neutrale AgNO_3 -Lösung wird mit einer Lösung von Amidobenzothiazol als weißer, kristallinischer Niederschlag ge-

⁴ Auch eine Formulierung von II und III gemäß $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array} \text{C}=\text{N}-\text{HgCl}$

und $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array} \text{C}=\text{N}-\text{Hg} \begin{array}{l} \text{NO}_3-\text{Hg} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ könnte in Betracht gezogen werden.

⁵ Eine Niederschlagsbildung von Hg-Salzen des Amidobenzothiazols läßt sich durch Fällung bei Gegenwart von Sulfosalizylsäure verhindern; unter diesen Bedingungen fällt Ag quantitativ als Additionsverbindung von 4 Mol $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$ und Ag-Sulfosalizylat aus. Angaben über quantitative Ag-Bestimmungen mittels Amidobenzothiazols enthält die Dissertation H. Deutsch, Wien 1923.

⁶ L. cit.

fällt. Zusatz einiger Kubikzentimeter KOH oder Na-Acetat vervollständigen die Fällung. Trocknen im Vakuum.

0·0469 g Substanz gaben 0·0261 g AgCl.

$\text{AgC}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S}$. Ber.: 41·97 % Ag.

Gef.: 41·88 % Ag.

Die Verbindung ist löslich in Säuren und Ammoniak.

II. $\text{Ag}_2\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$.

Neutrales AgNO_3 wird mit einer wässrigen Lösung von Amidobenzothiazol gefällt, der gebildete weiße Niederschlag in starkem NH_3 gelöst und am Wasserbad erwärmt. Die Lösung färbt sich allmählich gelb und scheidet einen gelben Niederschlag ab, der sich in viel Ammonsalzen sowie in verdünnten Mineralsäuren löst.

0·0666 g Substanz gaben 0·0526 g AgCl.

$\text{Ag}_2\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$. Ber.: 59·29 % Ag.

Gef.: 59 44 % Ag.

III. $\text{HgC}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$.

Eine wässrige Lösung von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ wird mit einem großen Überschuß von Amidobenzothiazol bei Gegenwart von Na-Acetat gefällt und eine Stunde am Wasserbad erhitzt. Der zunächst weiße Niederschlag wird tiefgelb mit einem Stich ins Grüne.

0·0696 g Substanz gaben 0·0465 g HgS.

$\text{HgC}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$. Ber.: 57·53 % Hg.

Gef.: 57·59 % Hg.

IV. $\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$.

Eine alkoholische Lösung von HgCl_2 wurde mit alkoholischem Amidobenzothiazol versetzt, wobei sofort ein weißer flockiger Niederschlag entsteht, der mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde; die in verdünnten Säuren lösliche Verbindung wird beim Waschen gelbstichig, beim Kochen mit Wasser reingelb.

0·1284 g Substanz gaben 0·0706 g HgS.

$\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$. Ber.: 47·57 % Hg.

Gef.: 47·38 % Hg.

V. $\text{HgClC}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S}$.

Eine wässrige HgCl_2 -Lösung wird unter Natrium-Acetat-zusatz mit wässrigem Amidobenzothiazol versetzt und am Wasserbade erwärmt; der anfänglich weiße Niederschlag wird gelb.

0·1037 g Substanz gaben 0·0621 g HgS.

$\text{HgClC}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S}$. Ber.: 52·07 % Hg.

Gef.: 51·60 % Hg.

VI. $\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{NO}_3\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S}$.

Eine wässrige Lösung von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ wird mit einer unzureichenden Menge Amidobenzothiazol bei Gegenwart von Na-Acetat gefällt und eine Stunde am Wasserbad erwärmt.

0·0529 g Substanz gaben 0·0379 g HgS .

$\text{Hg}_2\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4$. Ber.: 63·85 % Hg .

Gef.: 61·70 % Hg .

In anderen Produkten wurden Hg -Gehalte von 61·41 und 61·07% Hg gefunden; die zu niederen Hg -Werte rühren offenbar davon her, daß bei der Darstellung die Bildung von $\text{HgC}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$ ($\text{Hg} = 57·53\%$) nicht ganz verhindert werden kann.

VII. $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2 \cdot \text{HJ} \cdot \text{J}_2$.

Eine Lösung von Amidobenzothiazol wurde mit HCl angesäuert und mit einer Jodjodkalilösung versetzt; es fällt ein grauschwarzer kristallinischer Niederschlag aus, der mit kaltem Wasser gewaschen und auf einem Tonteller abgepreßt wurde; zur Bestimmung des Jods wurde die zwei und drei Tage im Vakuum getrocknete Substanz in überschüssige 0·1 n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung eingetragen und das unverbrauchte $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mit 0·1 n. J zurücktitriert.

0·1224 g Substanz gaben 0·05419 g J .

0·1143 g " " 0·04796 " J .

$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{SJ}_3$. Ber.: 47·72 % J .

Gef.: 44·18 % J .

Gef.: 41·97 % J .

Über die Reaktionsfähigkeit von Jod in organischen Lösungsmitteln (I.)

Von

Fritz Feigl und Erwin Chargaff

Aus dem II. Chemischen Universitätsinstitut Wien

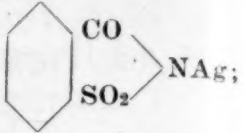
(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1928)

Während über den Zustand des gelösten Jods in organischen Lösungsmitteln eine ausgedehnte Literatur besteht, ist die Zahl der Beobachtungen über eine Beeinflussung der Reaktionsfähigkeit des Jods durch verschiedene Lösungsmittel sehr gering, wenn von solchen Arbeiten abgesehen wird, bei denen eine Veränderung der außer dem Jod an einer Reaktion beteiligten Stoffe durch das Lösungsmittel die Ursache einer Reaktionsverschiedenheit ist. Dieser Umstand veranlaßte zur Durchführung von Versuchen, bei denen uns folgende Überlegung leitete: In zahlreichen Additionsverbindungen besitzen die Bestandteile eine andere Reaktionsfähigkeit als in unverbundener Form; darin ist häufig die Ursache einer Spezifität von Reaktionen gelegen, die in Nachweis und Bestimmungsmethoden der analytischen Chemie eine praktische Anwendung findet. Als Additionsverbindungen sind nun zweifellos auch jene Solvate zu betrachten, die den Lösungen des Jods in organischen Flüssigkeiten eine braune Farbe verleihen; sie enthalten das Jod durch die Nebenvalenzwirkung bestimmter Atome in komplex gebundener Form zum Unterschied von den violetten Jodlösungen, in denen das Jod als unverbundene Jodmoleküle vorliegt. Diese Verschiedenheit im Zustand des gelösten Jods läßt erwarten, daß analog wie bei anderen Komplexverbindungen mehr oder weniger weitgehende Unterschiede auch in der Reaktionsfähigkeit von braunen und violetten Jodlösungen bestehen müßten.

In einer Beziehung zu vorstehenden Erwägungen fanden wir in der chemischen Literatur außer einer Notiz von L. Carcano¹ über eine Verschiedenheit in der Einwirkung von violetten und braunen Jodlösungen auf die menschliche Haut, lediglich eine bemerkenswerte Untersuchung von B. M. Margosches und W. Hinner², wonach Fette aus violetten Jodlösungen nur etwa die Hälfte des Jods aufnehmen, das der Hüblschen Jodzahl entspricht, während sie braunen Jodlösungen die von dieser Kennzahl geforderte Jodmenge entziehen.

¹ C. 1908, (1), 1076.

² C. 1924, (1), 2648.

Für unsere Versuche wählten wir zunächst das Studium
der Einwirkung von Jod auf Silbersaccharin, 

bestimmend hierfür war die große Bildungstendenz von AgJ (welche auch die Entstehung eines bisher noch nicht dargestellten Disaccharins in Aussicht stellte), ferner der Wunsch, die Einwirkung von Jod auf eine in organischen Lösungen unlösliche Substanz zu bewerkstelligen, um einer etwaigen Veränderung der Bezugsverbindung auszuweichen.

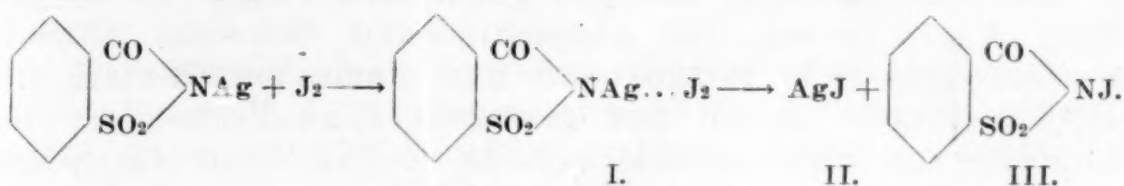
Das bisherige Ergebnis der Versuche, welche fortgesetzt werden, ist folgendes: Die braunen Lösungen von Jod in Äther, Alkohol, Dioxan, Cyclohexanol und Cyclohexen wirken auf Ag-Saccharin unter quantitativer Bildung von AgJ. Von den violetten Lösungen des Jods in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther verhalten sich die beiden erstgenannten wie Äther, Dioxan usw., während die violetten Lösungen in CS₂, CCl₄ und Petroläther mit Ag-Saccharin nur zu einem geringen Betrage AgJ bilden. Diese auffälligen Unterschiede ergeben sich aus der Analyse der Produkte, die bei der Einwirkung der betreffenden Jodlösungen auf Silbersaccharin unter vergleichbaren Bedingungen entstehen. Bemerkenswerte Unterschiede sind aber auch auf viel einfachere Weise festzustellen. In allen Fällen, bei denen durch die Einwirkung von Jod auf Silbersaccharin AgJ entsteht, ist das unverbrauchte Jod durch Waschen mit dem betreffenden Lösungsmittel sehr schnell entfernbar. Hingegen bedarf es dort, wo keine AgJ-Bildung erfolgt, einer stunden-, ja tagelangen Extraktion, um jodfreie Filtrate zu erhalten.

Die so weitgehenden Unterschiede im Ausmaße der Umsetzung zwischen Silbersaccharin und Jod zu AgJ zeigen, daß die Geschwindigkeit der AgJ-Bildung offenbar vom Lösungsmittel des Jods abhängt. Wir sind der Ansicht, daß die Ursache dieser Abhängigkeit, die mit den Lösungsfarben des Jods konform geht, in der Koordination, bzw. in der Unverbundenheit des Jods liegt, in physikalischen Eigenschaften (Dielektrizitätskonstante usw.) der verwendeten Lösungsmittel aber nur insoweit, als diese mit einer Solvatbildung in Beziehung stehen. Einer Erklärung bedarf das abweichende Verhalten der violetten Lösungen von Jod in CHCl₃ und C₆H₆, die sich so wie die braunen Lösungen verhalten. Diesbezüglich sei auf eine vor kurzem erschienene Arbeit von J. Gróh³ verwiesen, wonach benzolischen Jodlösungen gemäß ihrem Extinktionskoeffizienten

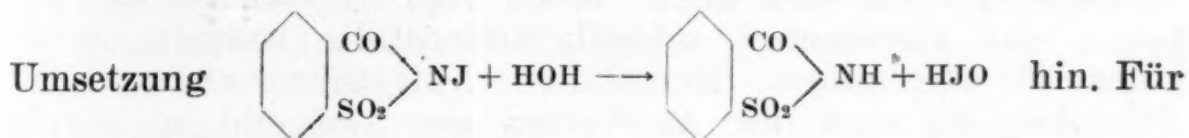
³ Z. A. Ch. 162, 287 (1927); vgl. dazu J. H. Hildebrandt, J. Am. Soc. 42 2180 (1921).

den braunen Jodlösungen nahekommen; damit würde auch das Verhalten benzolischer Jodlösungen gegenüber Silbersaccharin in Einklang zu bringen sein. Bezüglich des Chloroforms liegen von Gróh keine Messungen vor, doch hat P. Waentig⁴ darauf hingewiesen, daß bei Jodlösungen in CHCl_3 erhebliche Unregelmäßigkeiten auftreten, indem ohne ersichtlichen Grund zuweilen braune Lösungen entstehen.

Die Einwirkung von Jod auf Silbersaccharin erfolgt allem Anschein nach gemäß folgendem Reaktionsschema:



Die Additionsverbindung I wird bereits durch die hartnäckige Addition von Jod an Silbersaccharin in violetten Lösungen wahrscheinlich gemacht; die Bildung von NJ-Saccharin (III) glauben wir deshalb annehmen zu dürfen, weil eine durch Silbersaccharin unter AgJ-Bildung entfärbte ätherische Jodlösung einerseits beim Eindunsten reines Saccharin hinterläßt, andererseits, mit einer angesäuerten KJ-Lösung geschüttelt, Jod in Freiheit setzt. Diese Beobachtungen weisen auf eine



die Bildung von III spricht überdies der Analogiefall der Entstehung von Jodylsuccinimid $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array} \text{NJ}$ und HgJ_2 aus Quecksilbersuccinimid und Jod in Essigester nach Th. Seliwanow⁵. Es sei hiezu bemerkt, daß nach unseren Versuchen auch ätherische Jodlösungen sich mit Quecksilbersuccinimid zu HgJ_2 umsetzen, während Lösungen von Jod in CS_2 ohne Einwirkung sind.

Einige Versuche über die Umsetzung von Silbersaccharin wurden mit Lösungen von Brom in Äther und CS_2 angestellt; sie ergaben in der Größenordnung unverkennbar das gleiche Bild wie die analogen Jodversuche.

Experimenteller Teil.

Das zu den Versuchen verwendete Silbersaccharin wurde durch Fällung einer Natriumsaccharinlösung mit AgNO_3 bei Siedehitze dargestellt. Der Niederschlag wurde mit H_2O , Aceton und zuletzt mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet; die Präparate waren analysenrein.

⁴ Z. ph. Ch. 68, 524 (1909).

⁵ Ber. 26, 985 (1893).

Die Einwirkung von organischen Jodlösungen auf gepulvertes Silbersaccharin wurde teils durch Verreiben unter Verdunstung des Lösungsmittels, teils durch Kochen unter Rückflußkühlung vorgenommen; die Produkte wurden hierauf mit den betreffenden Lösungsmitteln bis zur Jodfreiheit des ablaufenden Filtrates gewaschen und unter Lichtabschluß aufbewahrt. In den so gewonnenen Rückständen wurde der Ag-Gehalt gravimetrisch auf folgende Weise bestimmt: Eine eingewogene Probe wurde auf dem Wasserbade mehrere Stunden mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ digeriert, das gut gewaschene Ag_2S in warmer HNO_3 (1 : 1) gelöst, von abgeschiedenem Schwefel filtriert, überschüssiges H_2S fortgekocht und nach Verdünnung mit NH_4Cl als AgCl gefällt und gewogen. Eine Vollanalyse der Präparate war nicht erforderlich, da die Ag-Werte für Silbersaccharin (37·22% Ag) und AgJ (45·95% Ag) so weit auseinander liegen, daß schon die gefundenen Ag-Werte für eine Beurteilung der Einwirkung von verschiedenen Jodlösungen ausreichen; in einigen Fällen wurden Kontrollproben durch Bestimmung des Jodgehaltes vorgenommen, die nach Carius erfolgten.

Die Ergebnisse der Versuche, die Umsetzungen in einem heterogenen System darstellen, zeigen, daß dort, wo AgJ -Bildung erfolgt, dieselbe praktisch quantitativ und mit bemerkenswerter Schnelligkeit vor sich geht. Wenn AgJ entstanden war, erfolgte das Auswaschen schnell, andernfalls bedurfte es oft einer 20—36stündigen Extraktion. Auffällig war es, daß Produkte, die nach den Ag-Werten aus AgJ und nur wenig Silbersaccharin bestanden, zum Unterschied von reinem AgJ auch bei wochenlangem Stehen lichtbeständig waren.

I. Reibversuche.

a) Verwendung von Äther.

(Produkte 1—4 stammen aus vier verschiedenen Darstellungen.)

1. Einwage 0·2894 g.
Auswage 0·1740 g AgCl .
Ber. für AgJ : 45·95% Ag.
Gef.: 45·25% Ag.
Einwage 0·1955 g.
Auswage 0·1930 g AgJ (nach Carius).
Ber. für AgJ : 54·05% J.
Gef.: 53·36% J.
2. Einwage 0·2665 g.
Auswage 0·1597 g AgCl .
Gef.: 45·10% Ag.
3. Einwage 0·2388 g.
Auswage 0·1439 g AgCl .
Gef.: 45·35% Ag.

4. Einwage 0.5239 g.
Auswage 0.3168 g AgCl.
Gef.: 45.51% Ag.

Von Produkt 3 wurde eine Einwage von 0.1533 g mit verdünnter HNO_3 gekocht, um unverändertes Silbersaccharin in Lösung zu bringen, durch einen Filtertiegel filtriert und mit verdünnter HNO_3 gewaschen. Es ergab sich eine Gewichtsabnahme von 0.0072 g, welche einen Prozentgehalt von 4.69% Silbersaccharin und einen Gesamtsilberwert von 45.27% Ag berechnen ließ, der mit dem gefundenen Ag-Wert gut übereinstimmt.

Die Reibversuche ergaben Werte, die unbedingt auf Bildung von AgJ hinwiesen, obwohl sie durchwegs etwas zu niedrig waren (— 0.7%, — 0.85%, — 0.6%, — 0.44% gegenüber dem theoretischen Ag-Gehalt des AgJ).

b) Verwendung von CS_2 .

Beim Verreiben von Silbersaccharin mit Jod und CS_2 entstanden gelblich-weiße Körper, die bemerkenswert schwer von freiem Jod zu reinigen waren.

1. Einwage 0.1685 g.
Auswage 0.0848 g AgCl.
Ber. für Ag-Saccharin: 37.22% Ag.
Gef.: 37.88% Ag.
Einwage 0.4533 g.
Auswage 0.0442 g AgJ (nach Carius).
Gef.: 5.27% J.
2. Einwage 0.1613 g.
Auswage 0.0819 g AgCl.
Gef.: 38.21% Ag.
3. Einwage 0.1705 g.
Auswage 0.0862 g AgCl.
Gef.: 38.05% Ag.

Vom Produkt 3 wurde eine Einwage von 0.2226 g wie oben mit HNO_3 behandelt. In Lösung gegangenes Silbersaccharin 0.2001 g, Menge des AgJ 0.0225 g (entspricht 10.1% der Einwage); Gesamtsilberwert 38.1% Ag.

Die erhaltenen Resultate weisen auf das Vorliegen von Silbersaccharin hin, obgleich die Ag-Werte stets etwas zu hoch sind (+ 0.66%, + 0.99%, + 0.82%). Die gegenüber den Versuchen sub a) kleinen AgJ-Mengen erklären diese Abweichung.

c) Verwendung von CHCl_3 .

Beim Verreiben von Silbersaccharin und Jod unter CHCl_3 entstanden lichtempfindliche, hellgelbe Körper.

1. Einwage 0·2506 g.
Auswage 0·1531 g AgCl.
Ber. für AgJ: 45·95 % Ag.
Gef.: 45·98 % Ag.
2. Einwage 0·3174 g.
Auswage 0·1936 g AgCl.
Gef.: 45·90 % Ag.

Die Analysenwerte stimmen also mit den Werten von AgJ völlig überein. Von Produkt 2 wurde eine Einwage von 0·1697 g wie sub a) und b) mit HNO_3 behandelt. In Lösung gingen 0·0073 g Silbersaccharin. Menge des AgJ 0·1624 g (entspricht 95·7% der Einwage); Gesamtsilberwert 45·6% Ag.

d) Verwendung von absolutem Alkohol.

Das Jod wird gierig verbraucht. Die überstehende Flüssigkeit wurde nach etwa 10 Minuten langem Verreiben, wenn auf erneuten Jodzusatz dieses nicht mehr verbraucht wurde, abgeschüttet. Es hinterblieb ein gelblich-weißer Körper.

Einwage 0·2763 g.
Auswage 0·1659 g AgCl.
Ber. für AgJ: 45·95 % Ag.
Gef.: 45·19 % Ag.

II. Kochversuche.

Je 0·7 g Silbersaccharin wurden in zirka 50 cm^3 des Lösungsmittels, welches den 3- bis 5fachen Jodüberschuß gelöst enthielt, als der Relation ein Mol Ag-Sacharin: ein Mol J_2 entspricht, durch eine gemessene Zeit (meistens eine Stunde) unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wurde die über dem Bodenkörper befindliche Lösung abgegossen und dieser mit immer neuem Lösungsmittel, u. zw. das erste Mal immer kurz, die weiteren Male länger am Rückflußkühler erwärmt, bis eine Probe der Waschflüssigkeit mit KJ-Stärke geschüttelt, keine Blaufärbung mehr zeigte. Hierauf wurde der Körper im Exsikkator in der Dunkelheit getrocknet.

a) Verwendung von Äther $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

1. 12 Stunden am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·2289 g.
Auswage 0·1387 g AgCl.
Ber. für AgJ: 45·95 % Ag.
Gef.: 45·60 % Ag.

2. 1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·2081 g.
Auswage 0·1264 g AgCl.
Gef.: 45·71 % Ag.

3. $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·2563 g.

Auswage 0·1548 g AgCl.

Gef.: 45·45 % Ag.

4. $\frac{1}{4}$ Stunde am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·1758 g.

Auswage 0·1056 g AgCl.

Gef.: 45·20 % Ag.

Versuche 1—4 zeigen, daß weitgehend AgJ entstanden ist und daß eine viertelstündige oder zwölfstündige Einwirkung keine beträchtlichen Unterschiede bedingt.

b) Verwendung von absolutem Äther.

1. 3 Stunden am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·2507 g.

Auswage 0·1505 g AgCl.

Ber. für AgJ: 45·95 % Ag.

Gef.: 45·19 % Ag.

2. 1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt.

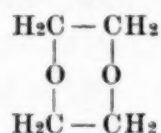
Einwage 0·2717 g.

Auswage 0·1624 g AgCl.

Gef. 44·99 % Ag.

Die Versuche zeigen weitgehende Umsetzung zu AgJ; der Einfluß der Dauer der Einwirkung ist hier etwas beträchtlicher als bei a).

c) Verwendung von Dioxan.



1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt.

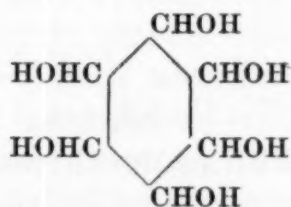
Einwage 0·1875 g.

Auswage 0·1135 g AgCl.

Ber. für AgJ: 45·95 % Ag.

Gef.: 45·57 % Ag.

d) Verwendung von Cyclohexanol.



Nach dem Kochen in der Jodlösung hatte sich ein hellgrüner Bodenkörper gebildet, der beim Erhitzen mit frischem Cyclohexanol gelb wurde.

2 Stunden am Rückflußkühler erwärmt.

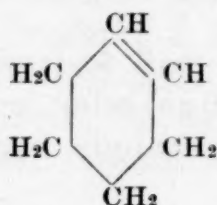
Einwage 0·2078 g.

Auswage 0·1245 g AgCl.

Ber. für AgJ: 45·95 % Ag.

Gef.: 45·10 % Ag.

e) Verwendung von Cyclohexen.



Anfänglich hellgrüner Körper, der sich beim Auswaschen und Trocknen gelb färbt.

1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·2130 g.

Auswage 0·1185 g AgCl.

Ber. für AgJ: 45·95 % Ag.

Gef.: 41·87 % Ag.

f) Verwendung von Chloroform CHCl_3 .

1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·2437 g.

Auswage 0·1451 g AgCl.

Ber. für AgJ: 45·95 % Ag.

Gef.: 44·81 % Ag.

Das Ergebnis dieses Versuches zeigt, daß beim Reibversuch vollständigere Umsetzung erzielt wird als beim Kochversuch; immerhin ist auch hier kein Zweifel möglich, daß AgJ entstanden ist.

g) Verwendung von Benzol C_6H_6 .

(Puriss., aber nicht Thiophen-frei.)

1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·3180 g.

Auswage 0·1898 g AgCl.

Ber. für AgJ: 45·95 % Ag.

Gef.: 44·92 % Ag.

h) Verwendung von Thiophen-freiem Benzol (p.a.).

2 Stunden am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·2052 g.

Auswage 0·1218 g AgCl.

Ber. für AgJ: 45·95 % Ag.

Gef.: 44·70 % Ag.

i) Verwendung von Schwefelkohlenstoff CS_2 .

1. 3 Stunden am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·2146 g.

Auswage 0·1051 g AgCl.

Ber. für AgJ: 45·95 % Ag.

" " Ag-Saccharin 37·22 % Ag.

Gef.: 36·86 % Ag.

2. 1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·1969 g.

Auswage 0·0972 g AgCl.

Gef.: 37·15 % Ag.

j) Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 .

1. 1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·2020 g.

Auswage 0·1060 g AgCl.

Ber. für AgJ: 45·95 % Ag.

" " Ag-Saccharin: 37·22 % Ag.

Gef.: 39·49 % Ag.

2. 1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·1563 g.

Auswage 0·0815 g AgCl.

Gef.: 39·24 % Ag.

k) Verwendung von Petroläther.

(Fraktion von 60—70°.)

1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0·2547 g.

Auswage 0·1246 g AgCl.

Ber. für Ag-Saccharin: 37·22 % Ag.

Gef.: 36·82 % Ag.

III. Kochversuch mit J-Lösungen in CS_2 bei Anwesenheit von Wasser.

0·5767 g Ag-Saccharin wurde in einer Lösung von 1·2 g Jod in 50 cm^3 CS_2 , der bei 22° mit H_2O gesättigt worden war, also nach W. Herz⁶ 0·4805 g H_2O enthielt, zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht und mit trockenen CS_2 jodfrei gewaschen. Die Waschflüssigkeit wurde durch einen Filtertiegel filtriert, um die suspendierten Teilchen abzufangen. Diese wurden im Tiegel ebenfalls jodfrei gewaschen und dann mehrmals mit NH_3 digeriert. Die Hauptmenge wurde im Kolben mit NH_3 erwärmt und das zurückgebliebene AgJ durch denselben Tiegel filtriert (I). Das Filtrat wurde mit HNO_3 angesäuert und das in Lösung gegangene Silber mit NH_4Cl ausgefällt (II).

⁶ Ber. 31, 2669 (1898).

Es wurden 0.2776 g AgJ (I) und 0.1103 g AgCl (II, entspricht 0.2231 g Ag-Saccharin) gefunden, d. h. 59.4% der Einwage wurden zur AgJ umgesetzt, 38.7% nicht. Dieser Versuch zeigt, wenngleich nicht das gesamte Ag wiedergefunden wurde, daß die kleinen Mengen von im H_2O gelösten Jod auch bei Anwesenheit eines CS_2 -Überschusses unter AgJ-Bildung zur Geltung kommen. CS_2 verhindert demnach die Umsetzung nicht.

IV. Versuche mit Ag-Saccharin und Brom.

0.5 g Ag-Saccharin wurden in einer Lösung von 1.4 g Brom (zehnfacher Überschuß) in 100 cm^3 des Lösungsmittels eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Da der entstehende Körper überaus lichtempfindlich ist, wurde die Umsetzung unter Lichtschutz so durchgeführt, daß an Stelle des Wasserbades ein Becherglas verwendet wurde, welches durch KOH und Phenolphthalein rot gefärbtes Wasser enthielt.

a) Verwendung von CS_2 .

1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0.3366 g.
Auswage 0.1749 g AgCl.
Ber. für Ag-Saccharin: 37.22% Ag.
Gef. 39.10% Ag.

b) Verwendung von Äther.

1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0.2671 g.
Auswage 0.2009 g AgCl.
Ber. für AgBr: 57.4% Ag.
Gef.: 56.61% Ag.

In CS_2 und Äther gelöstes Brom verhält sich demnach wie Jod in den gleichen Lösungsmitteln.

V. Versuche mit Hg-Succinimid und Jod.

a) Verwendung von CS_2 .

Schwer jodfrei zu waschender, schwachrosa gefärbter Körper.

1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0.3074 g.
Auswage 0.1737 g HgS.
Ber. für Hg-Succ.: 50.6% Hg.
Gef.: 48.71% Hg.

b) Verwendung von Äther.

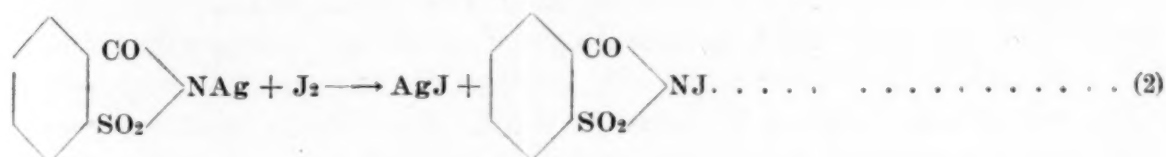
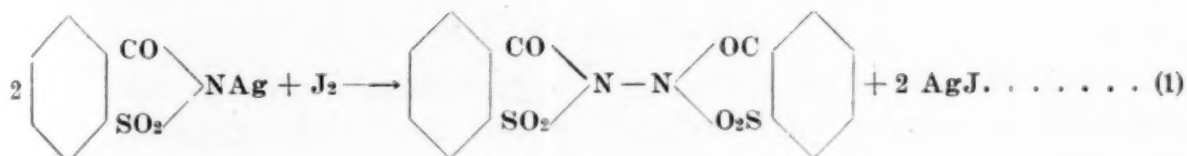
1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt.

Einwage 0.3009 g.
Auswage 0.1572 g HgS.
Ber. für HgJ_2 : 44.1% Hg.
Gef.: 45.04% Hg.

Zur Hg-Bestimmung wurde der Körper in Na_2S gekocht und aus der Lösung das HgS mit NH_4Cl ausgefällt. Nach diesen Versuchen verhält sich Hg-Succinimid wie Ag-Saccharin gegen Jod in Äther und CS_2 ; im ersten Falle erfolgt keine Umsetzung, im zweiten Falle bildet sich HgJ_2 .

VI. Versuche zur Aufklärung des Reaktionsverlaufes bei der Einwirkung von Jod auf Silbersaccharin.

Als naheliegende Gleichungen für die Umsetzung von Silbersaccharin zu AgJ boten sich die folgenden:



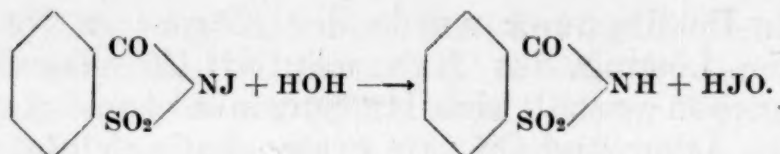
Nach der Einwirkung einer ätherischen Jodlösung auf Silbersaccharin wurde vom Bodenkörper filtriert, das Filtrat verdampft und das Jod auf dem Wasserbade wegsublimiert. Es blieb ein gelblicher Körper zurück, welcher mehrmals mit heißem Äther extrahiert wurde. Beim Verdampfen desselben hinterblieb eine gelbe Substanz. Diese war ihrem Ver-

halten nach Saccharin $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_2 \end{array} \text{NH}$. Der Körper ist in kaltem

H_2O sehr wenig löslich, reagiert sauer und macht aus $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Schwefel frei. Er ist ebenso wie Saccharin auf dem Sandbade sublimierbar. Wird er in einer starken Eprouvete auf zirka 220° erhitzt, so schmilzt er unter Dunkelfärbung, am oberen Rande kondensieren sich braune Tröpfchen, wobei der Geruch von Benzaldehyd und SO_2 auftritt. (Saccharin verhält sich bei starkem Erhitzen ebenso.) Sein Schmelzpunkt liegt bei 221° (Schmelzpunkt von Saccharin 220°). Sein Mischschmelzpunkt mit Saccharin war 224° .

Somit war das Vorliegen von reinem Saccharin erwiesen; die Gleichung (1) war also auszuschließen. Eine Umsetzung nach Gleichung (2) ließe die Bildung von Saccharin aus der

primär entstehenden Verbindung (III) $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_2 \end{array} \text{NJ}$ gemäß



erklären. Für diese Reaktion spricht der folgende Versuch: Silbersaccharin wurde unter absolutem Äther, der eine zur völligen Jodidbildung nicht hinreichenden Menge Jod gelöst enthielt, so lange verrieben, bis der Äther farblos geworden war. Wurde nun etwas von dieser Flüssigkeit zu einer angesäuerten KJ-Lösung hinzugefügt, so trat reichliche Jodabscheidung ein, was auf das Vorhandensein von HOJ, bzw. bereits gebildeter HJO₂ schließen läßt.

Über die wirksamen Bestandteile der Para-Cotorinde. Synthese des Protocotoins und des Methylprotocotoins

Von

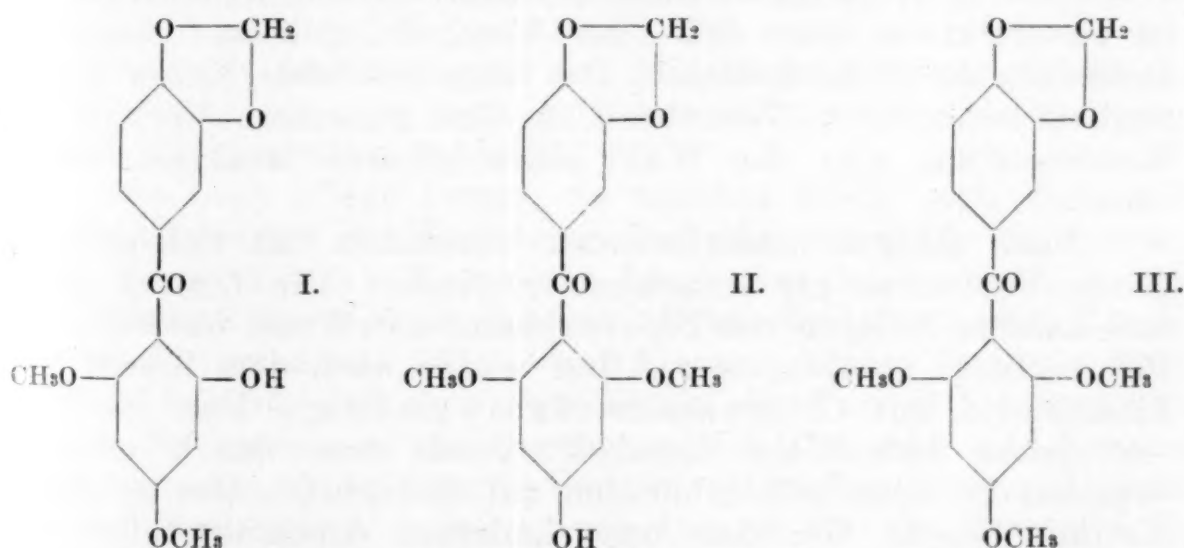
Ernst Späth, w. M. der Akad. d. Wiss., und Hermann Bretschneider

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Mai 1928)

Allgemeines.

Die in der Paracotorinde enthaltenen Stoffe Protocotoin und Methylprotocotoin (auch Oxyleucotin genannt) bildeten schon vor langer Zeit den Gegenstand eingehender chemischer Untersuchungen, die ihre Veranlassung zum Teil in der therapeutischen Wirksamkeit hatten, die man den Verbindungen der Paracotorinde zuschrieb. Jobst und Hesse¹ isolierten 1879 aus der Paracotorinde das Oxyleucotin und lieferten auch Beiträge zur Kenntnis vom Aufbau dieses Stoffes. Ciamician und Silber² fanden gelegentlich einer Aufarbeitung von Hydrocotoin (Merck) im Jahre 1891 das Protocotoin und erkannten, daß das Oxyleucotin Hesses den Methyläther des von ihnen entdeckten Protocotoins vorstellt. Auf Grund mehrerer schöner analytischer Arbeiten kamen sie zu dem Schluß, daß beiden Stoffen ein Piperonoylphloroglucin zugrunde liegen und dem Protocotoin die Formel I oder II, dem Oxyleucotin die Formel III zukommen müsse.



Das von diesen Forschern erbrachte experimentelle Beweismaterial ist in Kürze das folgende: Das Protocotoin ist ein einwertiges Phenol von der Bruttoformel $C_{16}H_{14}O_6$, das

¹ Ann. 199, 48 (1879).

² Ber. 24, 2982 (1891); 25, 1119 (1892); 26, 779 (1893).

2 Methoxylgruppen und eine Ketogruppe enthält. Durch Jodmethyl und Kalilauge wird es in das Oxyleucotin $C_{17}H_{16}O_6$ übergeführt. Bei der Einwirkung von Säuren oder Alkalien wird Protocatechusäure erhalten, während überschüssiges Brom bei der Einwirkung auf Methylprotocotin eine Spaltung dieser Verbindung in die für die Kenntnis ihrer Konstitution wichtige Piperonylsäure und in das Tribromtrimethylphloroglucin hervorruft. Einen zweiten Beweis für die Anwesenheit einer Methylendioxygruppe stellt der Befund dar, daß das Protocotin durch Kaliumpermanganat zum Acetopiperon abgebaut werden kann.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, das Protocotin und das Methylprotocotin synthetisch aufzubauen und entweder dadurch oder auf anderem Wege die Stellung der freien Hydroxylgruppe im Protocotin festzulegen. W. H. Perkin und Robinson³ gelang es 1907, durch Anwendung der Friedel-Craftsschen Reaktion auf Piperonylchlorid und Phloroglucintrimethyläther das Methylprotocotin zu synthetisieren. In neuerer Zeit versuchte Karrer⁴ nach der von Hoesch⁵ angegebenen bewährten Methode zur Synthese von aromatischen Ketonen das Protocotin aus Piperonylsäurenitril und Phloroglucindimethyläther aufzubauen. Dieses Unternehmen scheiterte an dem Umstand, daß ohne Zusatz von Zinkchlorid keine Kondensation eintrat, während bei Anwendung von Zinkchlorid das Nitril mit diesem Salz eine in Äther schwer lösliche Molekülverbindung gab, wodurch es der Reaktion entzogen wurde.

Wir nahmen nun die Synthese des Protocotins auf ähnliche Weise, wie Karrer vergeblich versucht hatte, in Angriff. Wir kondensierten hierbei Piperonylsäurenitril mit Phloroglucin, da zu erwarten war, daß diese Verbindung besser reagieren werde als ihr Dimethyläther. Das dann gebildete Keton wurde partiell methyliert. Wesentlich für den günstigen Verlauf der Kondensation war die Wahl einer höheren Reaktionstemperatur.

Nach einigen orientierenden Versuchen hat sich das folgende Verfahren als brauchbar erwiesen: Die Lösung äquimolekularer Mengen von Piperonylsäurenitril und wasserfreiem Phloroglucin in absolutem Äther wurde nach dem Zusatz von Zinkchlorid mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Das im Einschlußrohr befindliche Gemisch wurde nun durch mehrere Stunden im Schüttelbombenofen auf 60° erhitzt. Das gebildete Ketimid wurde von den unveränderten Ausgangsstoffen befreit, in neutraler Lösung zum Keton verkocht und dieses durch Ätherextraktion isoliert. Auf eine Reindarstellung dieser Verbindung, die wohl mit ziemlichen Verlusten verbunden ge-

³ Proc. chem. Soc. London 22, 305 (1906).

⁴ Helv. 2, 488 (1919).

⁵ Ber. 48, 1131 (1915).

wesen wäre, wurde verzichtet und der gewonnene Extrakt sofort der partiellen Methylierung unterworfen. Diese bot zunächst einige Schwierigkeiten, bis auf Grund von Vorversuchen die Bedingungen für die Protocotoinbildung in einer vorsichtigen Dosierung der die Reaktion erleichternden Methylalkohols und in der Anwendung einer gemessenen Menge Diazomethans gefunden worden waren. Die entstandenen, in verschiedenem Ausmaß methylierten Verbindungen wurden durch ihre verschiedene Löslichkeit in ganz und teilweise methylierte Produkte getrennt. Die Isolierung von Protocotoin und Methylprotocotoin aus den nach dieser rohen Trennung erhaltenen Fraktionen, welche wohl auf allen anderen Wegen, besonders im Falle des Protocotoins, sich sehr umständlich gestaltet hätte, wurde zu einer leichten Aufgabe durch die am natürlichen Material gewonnene Erfahrung, daß sowohl Protocotoin als auch Methylprotocotoin im Hochvakuum bei Luftbadtemperaturen von 200 bis 230° ohne Zersetzung überdestillieren. Auf diese Weise gelang es, bei der Destillation der phenolischen Extrakte im Hochvakuum, gesondert von teifer siedenden, partiell methylierten Phloroglucinderivaten und im Rückstand verbleibenden höher siedenden Stoffen, eine Fraktion zu erhalten, welche bereits ziemlich reines Protocotoin vorstellte. Durch Umlösen aus absolutem Äther gelang es leicht, die Verbindung in analysenreiner Form vom Schmelzpunkt 140° zu gewinnen. Die vorgenommenen Analysen und der Mischschmelzpunkt mit der natürlichen Verbindung bewiesen, daß der von uns erhaltene Stoff synthetisches Protocotoin vorstellte. In ähnlicher Weise konnte bei der Destillation der vollständig methylierten Produkte zunächst amorphes Methylprotocotoin gewonnen werden, welches nach dem Umlösen aus absolutem Äther kristallisierte und den konstanten Schmelzpunkt 132° aufwies. Durch die vorgenommenen Analysen und den Mischschmelzpunkt wurde die Verbindung als identisch mit dem natürlichen Methylprotocotoin (Oxyleucotin) erkannt.

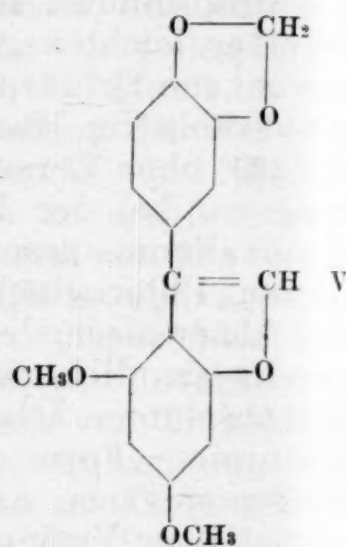
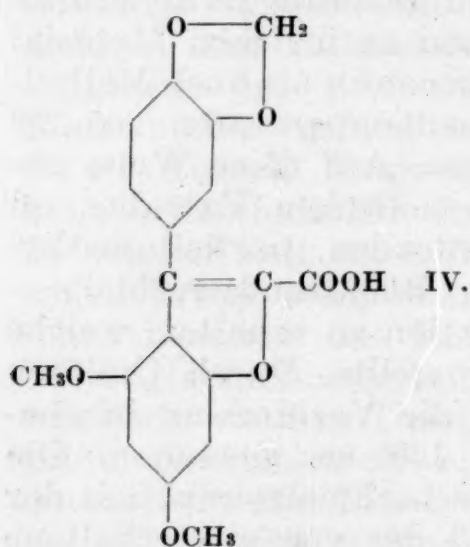
Die noch offene Frage, an welcher Stelle sich die freie Hydroxylgruppe im Protocotoin befinde, versuchte vor kurzer Zeit Tomokichi Tasaki⁶ durch vergleichende Messung der Absorptionsspektren von natürlichen hydroxylierten Benzophenonderivaten zu lösen. Auf Grund seiner Versuche kam er zum Schluß, daß dem Protocotoin die Formel I zukommen müsse. So interessant die Ergebnisse von Tasaki sind, kommt ihnen naturgemäß keine volle Beweiskraft zu. Uns gelang es, einen einfachen chemisch präparativen Beweis für die Formel I zu erbringen. Auf Grund einer von Motylewski⁷ angegebenen und in ähnlichen Fällen⁸ schon zur Konstitutionsermittlung herangezogenen Reaktion mußte das Protocotoin, falls ihm

⁶ Acta phytochim. 2, 199 (1926); C. 1927, II, 2190.

⁷ Ber. 42, 3148 (1909).

⁸ Späth und Wessely, Mon. 49 (1928).

die Formel I mit einer zum Carbonylrest *o*-ständigen Hydroxylgruppe zukommt, imstande sein, nach der Kondensation mit Bromessigester und Na-Alkoholat und darauffolgender Abspaltung von Kohlendioxyd ein Cumaronderivat zu liefern. Auf diese Weise konnte tatsächlich aus dem natürlichen Protocotin eine in schwachen Alkalien lösliche Substanz erhalten werden, in der eine Verbindung von der Formel IV angenommen werden muß. Destilliert man diese Substanz im Hochvakuum, so läßt sich eine nach dem Umlösen kristalline Verbindung gewinnen, welche bei 117° schmilzt, nicht mehr in Alkalien löslich ist und bei der Analyse Werte gibt, die auf das erwartete Protocotoincumaron (V) stimmen.



Dieser Befund beweist, daß im Protocotin die Hydroxylgruppe in *o*-Stellung zum Carbonylrest angeordnet ist.

Beschreibung der Versuche.

Methylierung von natürlichem Protocotin mit Diazomethan.

1 g Protocotin (Merck) wurde fein gepulvert und in 20 cm³ absolutem Äther aufgeschlämmt. Dazu wurde eine aus 5 cm³ Nitrosomethylurethan bereitete, absolut ätherische Diazomethanlösung destilliert. In dem Reaktionsgemisch, dessen Volum 90 cm³ betrug, setzte bald Stickstoffentwicklung ein. Nach 16stündigem Stehen war noch viel kristallinische Ausgangssubstanz vorhanden, daneben hatten sich Polymere des Diazomethans ausgeschieden. Der Äther, in welchem noch viel Diazomethan gelöst war, wurde darauf abdestilliert, wobei die Kristalle in Lösung gingen. Der Rückstand wurde mit warmem Äther in Lösung gebracht und die filtrierte Lösung so lange mit 5%iger wässriger Kalilauge ausgezogen, bis eine Probe der alkalischen Auszüge auf Zusatz von Salzsäure sich nicht mehr trübte. Die Ätherlösung gab nach dem Vertreiben des Lösungsmittels 0.756 g eines zunächst amorphen Körpers,

der nach dem Lösen in Methylalkohol und Fällen mit Wasser kristallisiert erhalten werden konnte. Nach nochmaligem Umlösen wies er den F.P. 128—129° auf. Nach der im folgenden beschriebenen Destillation im Hochvakuum konnte dieses noch nicht ganz reine Methylprotocotoin auf den von anderen Autoren angegebenen F. P. von 133—134° gebracht werden. Aus den angesäuerten alkalischen Auszügen wurden durch Ätherextraktion 0.32 g Protocotoin zurückgewonnen.

Protocotoin und Methylprotocotoin lassen sich ohne Zersetzung im Hochvakuum von 0.01 mm Hg bei einer Luftbadtemperatur von 200—230° destillieren. Die glasigen Destillate kristallisieren sofort nach dem Verreiben mit absolutem Äther. Für Methylprotocotoin wurde der F.P. 133—134°, für Protocotoin zu 141—141.5° gefunden; dies steht mit den Angaben Ciamicians in Einklang.

Synthese des Protocotoins und des Methylprotocotoins.

4 g reines Piperonylsäurenitril und 3.43 g wasserfreies Phloroglucin wurden in ein tulpenförmig ausgezogenes Einschlußrohr gefüllt und mit 180 cm³ absolutem Äther durch Erwärmen in Lösung gebracht. Die Lösung wurde mit 2 g wasserfreiem Chlorzink versetzt und unter Feuchtigkeitsabschluß mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Nach einiger Zeit hatte sich die zu Beginn des Einleitens auftretende Trübung in der rot gewordenen Ätherlösung zu einem dunklen Syrup gesetzt. An der Rohrwandung schied sich, besonders nach Kratzen, ein kristallinischer Körper aus, welcher wahrscheinlich das von Karrer⁹ beschriebene Additionsprodukt des Chlorzinks an das Nitril darstellt. Die vorher im Gemisch von festem CO₂ und Alkohol gut gekühlte Bombe wurde darauf am verengten Teil abgeschmolzen und dann im Schüttelofen 8 Stunden auf 60° erhitzt. Das Chlorzink war dann in Lösung gegangen und die beim Einleiten beobachteten Kristalle waren verschwunden, während sich die Menge des Sirups vermehrt hatte. Die wiederum gut gekühlte Bombe wurde durch Abschlagen der Spitze geöffnet. Nach dem Ausgießen der Ätherlösung wurde der an der Rohrwandung haftende Sirup durch Behandeln mit viel kaltem Wasser in Lösung gebracht und darauf beide Lösungen nach Zugabe von Äther und etwas konzentrierter Salzsäure im Scheidetrichter geschüttelt. Nach dem Abtrennen wurde die wässrige Lösung noch dreimal mit frischem Äther ausgezogen und die Auszüge jedesmal mit frischem, angesäuertem Wasser geschüttelt, um nicht durch Hydrolyse Ketimid an den Äther zu verlieren. Aus dem nach dem Verdampfen des Äthers verbleibenden Rückstand konnte durch Umlösen

⁹ Loc. cit.

aus Alkohol und Wasser 1.7 g Nitril vom F. P. 86—91° zurückgewonnen werden. Die vereinigten, filtrierten wässerigen Lösungen wurden mit Ammoniak neutralisiert, wobei starke Trübung auftrat, auf 1 Liter verdünnt und zwei Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Die nunmehr klar gewordene heiße Lösung wurde durch Filtrieren von harzigen Produkten befreit, noch warm in einen Extraktionsapparat gefüllt und flott mit Äther ausgezogen. Der durch zweitägige Extraktion gewonnene, von Äther befreite Auszug wurde zur Entfernung von eventuell vorhandenem Phloroglucin mit 30 cm³ Wasser 10 Minuten auf 100° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die wässrige Lösung von dem fest gewordenen Harz abgegossen. Dieses Produkt, welches das gebildete Piperonoylphloroglucin enthielt, wog trocken 2.94 g und wurde ohne weiteres der partiellen Methylierung unterworfen.

Unter der sicher zu hoch gegriffenen Annahme, daß der gewonnene Extrakt reines Piperonoylphloroglucin darstelle, waren zur Protocotoinbildung 0.897 g Diazomethan theoretisch erforderlich. Es wurde daher aus 7 cm³ Nitrosomethylurethan eine Diazomethanolösung in 250 cm³ absolutem Äther bereitet. Durch Titration einer Probe wurde der Gesamtgehalt an Diazomethan zu 0.96 g ermittelt, was einem geringen Überschuß über den von der Theorie geforderten Wert gleichkam. Der durch Erwärmen mit absolutem Äther zum Großteil in Lösung gebrachte Extrakt wurde im Verlaufe von einer halben Stunde portionenweise mit ungefähr zwei Dritteln der ursprünglichen Diazomethanolösung versetzt. Es hatten sich dann amorphe Flocken in der ganzen Flüssigkeit ausgeschieden, während sehr leichte Bestandteile an der Oberfläche schwammen, an welchen eine recht lebhafte Stickstoffentwicklung zu bemerken war. Um auch diese Substanz in Reaktion zu bringen, wurden 25 cm³ absoluter Methylalkohol zugesetzt. Nach einer Stunde wurde der Rest der Diazomethanolösung eingetragen und nach dreistündigem Stehen die Einwirkung unterbrochen. Das Diazomethan war fast vollständig verbraucht worden. Von ungelösten Produkten (Trockengewicht zirka 0.1 g) wurde direkt in einen Scheidetrichter filtriert. Zur Trennung der neutralen und phenolischen Produkte wurde nun die Ätherlösung mit 800 cm³ 4%iger Kalilauge, die in Portionen von 50 cm³ angewendet wurden, ausgezogen. Die letzten Auszüge trübten sich auf Salzsäurezusatz nur mehr schwach. Die alkalischen Lösungen wurden filtriert, um einer oxydativen Zersetzung vorzubeugen, sofort angesäuert und in reichlich Äther aufgenommen; diese Ätherlösung, die das gebildete Protocotoin enthalten mußte, wurde zur Abtrennung von weniger methylierten Verbindungen einmal mit 10%iger Sodalösung geschüttelt. Der nach dem Vertreiben des Äthers verbleibende Rückstand wurde mit Aceton in ein Destillierröhrchen überfüllt und im Hochvakuum destilliert. Bei der

Destillation im Hochvakuum von etwa 0.01 mm Hg wurde das bei einer Lufttemperatur von 190—230° Übergehende gesondert von tiefer siedenden, bald kristallin erstarrenden Anteilen aufgefangen und auf Protocotoin verarbeitet. Dazu wurde das hochsiedende, zum kleinen Teil kristalline Destillat mit absolutem Äther behandelt, welcher fast nur die amorphen Partien löste. Die filtrierte ätherische Lösung schied, nachdem sie eingeeengt worden war, bald derbe Kristalle ab, von welchen nach eintägigem Stehen die Mutterlauge wiederum abgegossen wurde. Der Rückstand wurde zur Entfernung von mitgerissenen neutralen Bestandteilen mit sehr verdünnter Kalilauge, in welcher er zum Großteil mit gelber Farbe in Lösung ging, so lange behandelt, bis eine gesondert abfiltrierte Probe nach dem Ansäuern mit Salzsäure sich nur mehr schwach trübte. In den filtrierten alkalischen Lösungen wurde sofort das Protocotoin mit Salzsäure ausgefällt. Die zunächst amorphe Fällung wurde binnen kurzer Zeit kristallinisch. Der getrocknete Niederschlag wog 0.29 g und stellte nach seinem Schmelzpunkt, der bei 136—138° lag, schon recht reines Protocotoin vor. Dreimal aus absolutem Äther umgelöst, wies diese Substanz den konstanten und mit den Literaturangaben übereinstimmenden F. P. 140—141° auf. Der Mischschmelzpunkt mit natürlichem Protocotoin (Merck), welches nach der Destillation im Hochvakuum und dem Umlösen aus absolutem Äther den F. P. 141—141.5° zeigte, ergab keine Depression. Die Methoxylbestimmung und die Elementaranalyse lieferten die von der Theorie geforderten Werte.

4.330 mg Substanz: 10.070 mg CO₂, 1.730 mg H₂O (Pregl)

2.641 „ „ 4.203 „ AgJ (Zeisel-Pregl).

Ber. C₁₆H₁₄O₆: 63.55 % C, 4.67 % H, 20.54 % CH₃O.

Gef.: 63.43 % C, 4.47 % H, 21.02 % CH₃O.

In den oben erwähnten Alkali-unlöslichen Kristallen lag wider Erwarten nicht mitgerissenes Methylprotocotoin vor, denn nach dem Umlösen aus Methylalkohol und Wasser wies diese Substanz den konstanten F. P. 166—167° auf.

Aus der ursprünglichen Ätherlösung, die nach der Behandlung mit Lauge nur mehr neutrale Produkte enthalten konnte, wurde Methylprotocotoin auf folgende Weise gewonnen. Der nach dem Verjagen des Äthers verbleibende Rückstand wurde mit Aceton in ein Röhrchen gefüllt und destilliert. Die Destillation im Hochvakuum von 0.01 mm Hg ergab neben einem teils öligen, teils festen Vorlauf als Hauptmenge ein bei einer Lufttemperatur von 210—230° übergehendes helles, rasch glasig erstarrendes Destillat. Aus diesem konnte Methylprotocotoin leicht isoliert werden. Schon beim Verreiben des Destillates mit absolutem Äther trat Kristallisation ein. Das Rohprodukt wog 0.64 g und schmolz bei 125—126°. Nach vier-

maligem Umlösen aus absolutem Äther war der F.P. auf 131—132° gestiegen. Der Mischschmelzpunkt mit Methylprotocotoin, das aus natürlichem Protocotoin mit Diazomethan erhalten worden war und bei 133—134° schmolz, lag bei 132°. Die Methoxylbestimmung und die Elementaranalyse überzeugten vollends, daß das gewünschte Produkt vorliege.

5.090 mg Substanz 12.035 mg CO₂, 2.370 mg H₂O (Pregl)
3.723 „ „ 8.326 „ AgJ.

Ber. für C₁₇H₁₆O₆: 64.53% C, 5.10% H, 29.44% CH₃O.
Gef.: 64.49% C, 5.21% H, 29.54% CH₃O.

Aus den für das Protocotoin und für das Methylprotocotoin angegebenen Ausbeuten läßt sich berechnen, daß die Bildung des Piperonoylphloroglucins in zirka 11%iger Ausbeute erfolgt.

Umwandlung des natürlichen Protocotoins in ein Cumaronderivat (3, 5-Dimethoxy-3', 4'-methylenedioxy-2-phenyl-cumaron).

0.400 g natürliches Protocotoin und 0.442 g Bromessigsäure-äthylester, gelöst in 10 cm³ absolutem Alkohol, wurden mit 0.912 cm³ absoluter Natriumäthylatlösung (1 cm³ = 0.0667 g Na) versetzt und das Gemisch am Rückflußkühler erhitzt. Nach 5½stündigem Kochen wurde die inzwischen neutral gewordene Lösung, aus welcher sich ein weißer Niederschlag ausgeschieden hatte, mit einer Auflösung von 0.37 g Kalilauge in 8 cm³ gewöhnlichem Äthylalkohol versetzt und noch eine Stunde lang gekocht, um den entstandenen Cumaroncarbonsäureester zu verseifen. Darauf wurde der Alkohol vertrieben und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Die klare Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, dann mit Natriumbicarbonat alkalisiert und mit Äther nicht umgesetzter Ausgangsstoff entfernt. So konnten 0.32 g unreines Protocotoin zurückgewonnen werden. Aus der wiederum angesäuerten wässrigen Lösung wurde mit Äther die gebildete Protocotoincumaroncarbonsäure herausgeholt. Der geringen Ausbeute wegen wurde aber auf eine Isolierung dieser Verbindung verzichtet und der Ätherextrakt sofort weiter auf das Protocotoincumaron verarbeitet. Der trockene zunächst ölige Auszug wurde mit Äther in ein Destillerröhrchen gebracht, in welchem er nach Verjagen des Lösungsmittels zum größeren Teil kristallisierte. Darauf wurde im Vakuum von 0.1 mm Hg ein bei einer Luftbadtemperatur von 80—110° flüchtiger öliges Stoff entfernt. Der kristalline Rückstand wurde im Hochvakuum (0.03 mm Hg) erhitzt, wobei er bei einer Luftbadtemperatur von etwa 200° schmolz und dann bei 250° destillierte. Das glasig erstarrte Destillat wurde, um die Decarboxylierung möglichst vollständig zu gestalten, nochmals übergetrieben. Das helle Harz wog 0.062 g und wurde

durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser sofort kristallinisch. Zur weiteren Reinigung wurde dieses Produkt nochmals aus denselben Lösungsmitteln umgelöst, doch wurden diesmal dem Gemisch ein paar Tropfen verdünnter Soda-lösung zugefügt, um eine gleichzeitige Abscheidung von möglicherweise noch vorhandenen sauren Bestandteilen hintanzuhalten. Nach dieser Behandlung wies die Verbindung, welche in feinen weißen Nadeln kristallisiert, den F. P. 116·5—117·5° auf, der sich bei weiterem Umlösen nicht mehr änderte. Die Mikroelementaranalyse ergab Werte, die mit den von der Theorie für ein Protocotoincumaron verlangten übereinstimmten.

5·165 mg Substanz: 13·050 mg CO₂, 2·295 mg H₂O (Pregl).

Ber. C₁₇H₁₄O₅: 68·43% C, 4·73% H.

Gef.: 68·91% C, 4·97% H.

Beiträge zur Methodik der chemischen Analyse der Uranpechblenden.

(I. Teil)

Von

Eduard Körner und Friedrich Hecht

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Mai 1923).

Ein schwieriges Kapitel der Mineralanalyse ist die Analyse der Uranpechblenden. Eine der größten Schwierigkeiten bedeutet das Überwiegen des Urans in diesen Mineralen. Indessen sind genaue Analysen von größter Wichtigkeit, da bekanntlich aus dem Blei-Uranverhältnis das geologische Alter des Minerals berechnet werden kann, falls es sich um primäre Minerale handelt, von denen angenommen werden kann, daß sie bei ihrer Entstehung kein gewöhnliches Blei (*Plumbum commune*) enthielten. Neuerdings äußerte G. Kirsch¹ die Ansicht, daß ein genetischer Zusammenhang zwischen Uran und Thorium bestehe, wodurch die Frage nach der Zusammensetzung, insbesondere nach dem Thoriumgehalt, solcher Minerale erhöhtes Interesse gewinnt.

Am bekanntesten dürften wohl die klassischen Untersuchungen von W. F. Hillebrand² über Uranminerale sein. Von anderen Arbeiten möchten wir noch die Abhandlung über die Bröggerite von E. Gleditsch³ hervorheben. In jüngster Zeit erschien nun eine bemerkenswerte Arbeit von C. W. Davis⁴, in der eine genaue Analysenmethode für die Uranminerale von Katanga, South Dakota und Utah angegeben wurde. Diese stützte sich zum Teil auf die Untersuchungen von W. F. Hillebrand und E. Gleditsch. Wir entschlossen uns, diese Analysenmethode von Davis einer näheren Überprüfung zu unterziehen. Es war dies eine Aufgabe, welche nicht nur vom Gesichtspunkte der Altersbestimmungen, sondern auch vom rein analytisch-chemischen Standpunkte ohne Rücksicht auf eventuelle Schlußfolgerungen radiochemischer Natur reizvoll erschien⁵. Aus dem Wiener Radiuminstitut erhielten wir Uranerz von Katanga, das allerdings mit dem von

¹ Mitt. Inst. Radiumf. Wien. Nr. 150, 551 (1922).

² W. F. Hillebrand, Bull. Geol. Surv. U. S., Nr. 78 (1891).

³ E. Gleditsch, Archiv for Mathematik og Naturvidenskab, B. 36, Nr. 1 (1919). Oslo.

⁴ C. W. Davis, Amer. Journ. Sci. (5), XI, 201—217 (1926).

⁵ Diesem Umstande verdanken wir die Anregung zur vorliegenden Arbeit, wofür Herrn Professor Dr. A. Franke, an dessen Institut sie ausgeführt wurde, unser aufrichtiger Dank ausgesprochen sei.

C. W. Davis verwendeten Material nicht identisch war. Als Vorarbeit — hauptsächlich zur Einübung der Analysenmethoden von Uranerzen — sollten Analysen des gleichfalls im Radiuminstitut noch vorhandenen Morogoroerzes dienen, welches von O. Hönigschmid und St. Horovitz⁶ für ihre Atomgewichtsbestimmungen des Uranbleis verwendet worden war. Außerdem sollten durch die Analysen des Morogoroerzes die früheren Analysen dieses Erzes⁷ kontrolliert werden, insbesondere um die Frage zu prüfen, ob eine wesentliche Verschiedenheit in der Zusammensetzung der einzelnen vorhandenen Kristalle festzustellen sei⁸.

Analysen des Morogoroerzes⁹.

Das Erz bestand aus Bruchstücken einzelner Kristalle, war schwarz und an der Oberfläche schwach gelb bis braun verwittert. Die einzelnen Kristalle waren von G. Kirsch mit MI bis M VII bezeichnet worden. Sie unterschieden sich äußerlich in keiner Weise voneinander. Im ganzen waren etwa 20 g dieses Materials vorhanden. Wir führten Analysen von M III und M IV aus.

Das Material wurde in HNO_3 1 : 4 gelöst, u. zw. wurden für je 0.1 g Einwage 2 cm³ dieser Salpetersäure angewendet. Die Einwagen lösten sich leicht bei Wasserbadtemperatur unter lebhafter Gasentwicklung (jedenfalls größtenteils He). Der unlösliche Rückstand wurde abfiltriert, mit salpetersäurehaltigem, heißem Wasser gewaschen, verascht, geglüht und gewogen.

Das Filtrat wurde eingedampft und mehrmals mit konzentrierter Salpetersäure abgeraucht, worauf die Kieselsäure abfiltriert, geglüht und gewogen wurde. Hierauf wurde mit H_2SO_4 und HF abgeraucht, der Gewichtsverlust bestimmt. Auf diese Weise wurde also die in Salpetersäure der angewendeten Stärke lösliche Kieselsäure bestimmt. Das Filtrat wurde eingedampft, hierauf mit Wasser aufgenommen und elektrolysiert, wobei sich das Blei auf einer als Anode dienenden Platinschale abschied. Kathode war eine Platinscheibe. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde unter Benützung einer Hebevorrichtung mit heißem Wasser ohne Stromunterbrechung ausgewaschen und die abgeheberte Lösung, die etwa 1 l betrug, eingedampft. Das abgeschiedene Bleisuperoxyd wurde noch

⁶ O. Hönigschmid und St. Horovitz, Monatshefte f. Chemie 36, 355 (1915)

⁷ Siehe die Abhandlung von G. Kirsch in: C. Doelter und H. Leitmeier, Handbuch der Mineralchemie, Bd. IV., 2. Abt., S. 909—935.

⁸ Für die liebenswürdige Überlassung dieses Materials, des Katangaerzes sowohl als auch des Morogoroerzes, sei an dieser Stelle dem Vorstand des Wiener Radiuminstitutes, Herrn Professor Dr. Stefan Meyer, bestens gedankt, ebenso auch dem Herrn Dozenten Dr. G. Kirsch für seine freundliche Vermittlung.

⁹ Diese Analysen wurden nicht nach der erwähnten Vorschrift von Davis, sondern nach selbst zusammengestellten, zum Teil der Literatur entnommenen Methoden ausgeführt.

mit Alkohol gewaschen und schließlich durch schwaches Glühen in gelbes Bleioxyd umgewandelt.

Bei der Berechnung des Prozentgehaltes an Blei wurde das von O. Hönigsmid und St. Horovitz (l. c.) gefundene Atomgewicht 206.05 des Morogoro-Uranbleis zugrunde gelegt. Dieser Atomgewichtswert läßt den Schluß zu, daß es sich bei dem vorliegenden Blei um reines RaG handelt, das durch kein gewöhnliches Blei verunreinigt ist.

Die eingedampfte Lösung mit allen übrigen Bestandteilen des Minerals wurde mehrmals mit Salzsäure abgeraucht. Hierauf wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, um zu prüfen, ob die Bleielektrolyse vollständig gewesen war. Eine Fällung trat jedoch nicht mehr auf, bloß etwas Schwefel schied sich ab. Dann wurde eingeeengt, der Schwefelwasserstoff durch Kochen und Bromwasser entfernt, das überschüssige Brom durch abermaliges Kochen vertrieben, worauf die seltenen Erden mit Oxalsäure und Ammoniak gefällt wurden, und zwar in zwei Fraktionen, von denen die eine (A) in ziemlich stark saurer, die andere (B) in beinahe neutraler Lösung ausfiel. Beide Fraktionen wurden in Salzsäure gelöst. Aus der stark sauren Lösung wurde mit Natriumsubphosphat das Thorium gefällt und über Nacht stehen gelassen.

In stark salzsaurer Lösung werden vom Natriumsubphosphat nur Thorium, Zirkon, Hafnium, ferner Uran, Cer, Titan in vierwertiger Form gefällt¹⁰. Cerionen sind aber in starker Salzsäure nicht beständig. Titan war im Morogoroerz nicht vorhanden, Uranoionen waren wegen der vorhergehenden Oxydation mit Bromwasser ausgeschlossen. Es konnte also unter diesen Bedingungen außer Thorium nur Zirkon und Hafnium mitfallen. Nun ist nach den Analysen anderer Autoren im Morogoroerz keinesfalls Zirkon in einer Menge vorhanden, welche die Thoriumbestimmung nennenswert beeinträchtigen würde, daher konnte der ausgefallene Niederschlag wohl ohneweiters als Thoriumsubphosphat angesehen werden. Spätere Untersuchungen deuteten allerdings darauf hin, daß das Thoriumsubphosphat scheinbar beim Ausfallen noch andere Elemente, wahrscheinlich seltene Erden, mitreißt.

Der Subphosphatniederschlag wurde abfiltriert, mit heißem Wasser, welches schwach mit Salzsäure angesäuert war, und schließlich mit reinem, heißem Wasser gewaschen, hierauf samt dem Filter im Platintiegel verascht, geglüht und als Thoriumpyrophosphat ThP_2O_7 gewogen.

Nach A. Rosenheim¹¹ erfolgt allerdings beim Glühen die Oxydation des Thoriumsubphosphates zu Thoriumpyrophosphat nicht ganz vollständig, doch ist der Fehler, wenn man als Pyrophosphat wägt, nur gering und kommt vollends im vorliegenden Falle in Anbetracht der kleinen Thoriummengen, um die es sich handelt, nicht in Betracht.

Aus dem Filtrat des Thoriumsubphosphates und aus der Lösung von B wurden die beiden Fraktionen der seltenen Erden

¹⁰ R. J. Meyer und O. Hauser, Die Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren. Stuttgart 1912. Seite 172. Die Fällbarkeit des vierwertigen Urans durch Natriumsubphosphat wurde von G. Kirsch entdeckt (Privatmitteilung).

¹¹ A. Rosenheim, Chem. Ztg. 36, 821 (1912).

in gleicher Weise wie beim erstenmal ausgefällt. Die filtrierten Oxalate wurden zu Oxyden geglüht und als solche gewogen.

Die Filtrate von den Erdoxalaten wurden vereinigt und in der Wärme mit 10 g Hydroxylaminchlorhydrat versetzt, hierauf zum Sieden erhitzt und Ammoniak im Überschuß zugefügt, worauf noch einige Zeit erwärmt wurde. Uran mußte dabei komplex in Lösung bleiben¹², Eisen und Aluminium hingegen sollten als Hydroxyde und Calcium als Oxalat ausfallen¹³. Es zeigte sich jedoch kein Niederschlag. Deshalb wurde möglichst weit eingedampft und dann mit konzentrierter Salpetersäure zur Zerstörung des Hydroxylamins mehrmals abgeraucht. Bei dieser Behandlung werden auch die Oxalsäure größtenteils und die Ammonsalze¹⁴ zum Teil zerstört.

Dabei tritt heftiges Spritzen ein, weshalb sehr hohe Bechergläser verwendet wurden, die selbstverständlich mit einem Uhrglase bedeckt waren.

Nach mehrmaligem Abrauchen wurde wieder in etwa 400 cm³ Wasser gelöst und nach Zusatz von 10 g Hydroxylaminchlorhydrat und etwas Oxalsäure neuerlich die Trennung vorgenommen. Diesmal bildete sich ein Niederschlag, der wieder in Säure gelöst wurde. Die Trennung wurde dreimal bei Anwendung von 5 g (2.5 g, 2.5 g) Hydroxylaminchlorhydrat und ein wenig Oxalsäure wiederholt. Die Filtrate wurden vereinigt. Als Waschflüssigkeit diente heißes, ammonoxalathaltiges Wasser.

Die Ursache der Erscheinung, daß beim ersten Fällungsversuch mit Ammoniak kein Niederschlag entstand, ist vielleicht auf eine Behinderung der Fällung durch allzu viele Ammonsalze zurückzuführen. Mit synthetischen Lösungen, welche Uran, Eisen, Aluminium und Calcium enthielten, angestellte Versuche bei Gegenwart von Oxalsäure die Hydroxylaminchlorhydrattrennung vorzunehmen, ergaben, daß auch in diesem Falle ein Niederschlag der Hydroxyde bzw. des Oxalats von Eisen, Aluminium und Calcium entsteht. Es wurde jedoch stets nur ein geringer Teil der eingewogenen Mengen $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ wiedergefunden. Die Einwägen von U_3O_8 , CaO, Al_2O_3 und Fe_2O_3 entsprachen ungefähr den beim Morogoroerz vorliegenden Mengenverhältnissen. Es scheint also auch — vielleicht ausschließlich — Oxalsäure störend zu wirken, indessen wurden diese Versuche nicht so weit geführt, um eine sichere Entscheidung zu ermöglichen.

Es ist aber wohl besser, den Oxalsäurezusatz zu unterlassen, so daß das Calcium beim Uran bleibt. Bei den späteren Analysen wurde immer so gearbeitet.

Die Niederschläge von Eisen, Aluminium und Calcium wurden in Salpetersäure gelöst und mit kohlensäurefreiem Ammoniak gefällt. Eisen- und Aluminiumhydroxyd wurden filtriert, gewaschen, geglüht und gewogen. Der Niederschlag bestand seinem Aussehen nach wohl fast ganz aus Aluminium-

¹² A. Becker und P. Jannasch, Jahrbuch für Radioakt. und Elektron. 12, 9–10 (1915); P. Jannasch u. J. Schilling, Journ. prakt. Chem. 72, 26 (1905).

¹³ A. Becker und P. Jannasch führen die Trennung bei Abwesenheit von Oxalsäure aus (siehe später!).

¹⁴ A. Becker u. P. Jannasch, l. c., S. 10–12; P. Jannasch, Journ. prakt. Chem. 72, 38 (1905).

hydroxyd. Im Filtrat befand sich Calcium und wurde als Oxalat gefällt und zu Oxyd geglüht.

Das Filtrat, welches das Uran enthielt, wurde eingedampft und mehrmals mit konzentrierter Salpetersäure abgeraucht, um das Hydroxylamin, die Oxalsäure und den größten Teil der Ammonsalze zu zerstören. Der Rückstand wurde mit Wasser und wenig Salpetersäure aufgenommen und das Uran mit Ammoniak gefällt. Das Ammoniumuranat wurde filtriert, mit 5%iger, warmer Ammonnitratlösung gewaschen und im Platintiegel im elektrischen Ofen zu U_3O_8 konstant geglüht.

Erwähnt sei auch, daß versucht wurde, das Uran zu elektrolysieren, doch wurden keine befriedigenden Ergebnisse erzielt. Die Elektrolyse hat auch den Nachteil, daß man höchstens 0.15 g U_3O_8 aus der Nitratlösung elektrolytisch abscheiden soll, was also nur etwa einem Zehntel der Gesamtmenge entspricht, wodurch dementsprechend die Genauigkeit vermindert wird.

Es zeigte sich, daß bei der Hydroxylaminchlorhydrattrennung trotz Zusatzes von Oxalsäure nicht das ganze Calcium vom Uran getrennt wurde. Im Filtrat des Ammonuranatniederschlags war noch Calcium zu finden. Es wurde daher bei den späteren Analysen auf den Oxalsäurezusatz ganz verzichtet und völlig nach Becker und Jannasch vorgegangen, welche, wie bereits dargelegt, lediglich Eisen und Aluminium mit Ammoniak vom Uran (und Calcium) trennen und hierauf das Hydroxylamin durch Abrauchen des Trockenrückstandes mit Salpetersäure und am Ende mit Salzsäure zerstören, wodurch auch die Ammonsalze verjagt werden. Das Filtrat vom Ammonuranatniederschlag wurde eingedampft, die Ammonsalze wurden abermals durch Abrauchen mit Salpetersäure und Salzsäure vertrieben, hierauf geringe Mengen Uran, die der ersten Fällung entgangen waren, mit kohlensäurefreiem Ammoniak ausgefällt und im Filtrat Calcium als Oxalat abgeschieden.

Resultate der Morogoroerzanalysen.

	M III.		M IV.		
Einwage	1.9028 g	1.9715 g	2.5310 g	3.3060 g	2.3173 g
Unlösl. Rückstand:	0.16 %	0.18 %	0.13 %	0.03 %	0.02 %
SiO ₂ :	0.51	0.28	0.09	0.12	0.09
RaGO = PbO:	7.48	7.46	7.06	7.05	7.10
(RaG = Pb):	(6.94	6.92	6.55	6.54	6.58)
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ :	0.20	0.30	0.46	n. b.	0.52
CaO:	0.15	0.13	0.10	n. b. ¹⁵	0.08
ThO ₂ :	0.21	0.06	0.17	0.08	0.22
Seltene Erden A:	1.49	1.38	3.08	3.50	n. b.
Seltene Erden B:	0.55	0.56	0.57	0.54	0.55
U ₃ O ₈ :	90.47	n. b.	n. b.	n. b.	88.12
(U):	(76.73	—	—	—	74.73)
Rückstand des unreinen SiO ₂ :	0.19	0.10	0.04	0.03	0.02
	101.41 %				

Auffallend ist bei M III, daß die Summe ziemlich stark 100 % überschreitet. Es ist aber zu bedenken, daß der Oxydationsgrad des Urans nicht bestimmt wurde und das Uran sicher nicht genau als U_3O_8 vorliegt. Wenn man bei M IV die fehlenden Werte durch die Mittelwerte der beiden anderen Analysen ersetzt, so erhält man der Reihe nach folgende Summen:

¹⁵ = nicht bestimmt.

99·82% 100·05% 100·01%

Doch gilt auch hier das vorhin Gesagte.

Im folgenden seien weitere Analysen angeführt von

M III.

Einwage:	1·7560 g	3·3119 g	3·1061 g	3·1076 g
Unlös. Rückstand:	0·05 ₇ %	0·02 ₇ %	0·08 ₇ %	0·08 ₄ %
SiO ₂ unrein:	0·54	0·47	0·59	0·60
RaGO = PbO:	7·50	7·46	7·48	7·57
(RaG = Pb):	(6·96	6·92	6·94	7·02)
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ :	n. b.	n. b.	0·42	0·63
CaO:	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Selt. Erden + ThO ₂ :	1·91	1·78	2·19	1·89
U ₃ O ₈ :	90·23	90·48	n. b.	n. b.

Anschließend zitieren wir zu Vergleichszwecken eine Reihe von Analysen der Morogoropechblende, die von anderen Autoren stammen und denen (ausgenommen Analysen 8, 9, 10, 11 und 12) anderes Material zugrunde lag.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
CaO:	2·1	0·5	0·3	—	—	—
FeO:	1·0	0·7	0·6	1·0	—	—
PbO:	7·5	7·2	7·1	7·5	7·4	7·3
Selt. Erd.:	—	2·0	2·4	—	—	—
ThO ₂ :	—	0·4	0·3	—	—	—
UO ₂ :	} 87·7	38·2	38·6	} 87·7	} 87·9	} 86·5
UO ₃ :		45·4	44·9			
SiO ₂ :	0·2	} 3·2	} 4·5	0·3	—	—
Unlös.:	0·3			0·2	—	0·7
H ₂ O, CO ₂ ,	} 0·5	} 0·8	} 1·3	} 0·5	} —	} 2·0
He:						
	99·3	98·4	100·0	—	—	—

Analytiker W. Marckwald, Analyse 1: ZB. Min. etc. (1906), 761; Ref. Chem. CB. 1907 I, 369; Analysen 2—6: Jahrb. f. Landwirtschaft 38, Erg. Bd. V, 424 (1909).

	7.	8.	9.	10.	11.	12.
CaO:	0·82	0·41	} 0·55	0·44	} 0·58	} 0·86
Fe ₂ O ₃ :	—	0·22		—		
FeO:	0·48	—	—	—	—	—
PbO:	6·87	—	6·51	6·68	7·45	6·94
Selt. Erd.:	—	1·77	1·49	2·00	1·69	3·41
ThO ₂ :	0·20	0·23	0·31	0·33	0·16	0·46
U ₃ O ₈ :	89·47	—	85·50	85·42	88·02	85·96
SiO ₂ :	0·52	—	0·68	0·83	0·17	0·36
H ₂ O:	2·03	—	—	—	—	—
	100·39	—	95·04	95·70	98·07	97·99

Analyse 7: P. Krusch, Z. prakt. Geol. 19, 83 (1911); Analytiker Dr. Klüss. Analysen 8, 9, 10, 11 („M III“), 12 („M IV“): Analytiker G. Kirsch (vgl. Mitt. Inst. Radiumf. in Wien, Nr. 150; Wien. Ber. 1922); ferner: Handbuch der Mineralchemie I. c.

Beiträge zur Methodik der chemischen Analyse der Uranpechblenden

(II. Teil)

Von

Eduard Körner und Friedrich Hecht

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Mai 1923)

In der vorliegenden Arbeit wird die Überprüfung der bereits im ersten Teil erwähnten Analysenmethode von C. W. Davis geschildert. Als Untersuchungsmaterial diente uns Pechblende aus Katanga (im belgischen Kongo). Davis untersuchte außer der Katangapechblende auch noch die Uranminerale von South Dakotah und Utah. Davon standen uns jedoch keine Proben zur Verfügung. Seine Methode umfaßt einen ziemlich komplizierten Analysengang, in welchem fast alle Bestandteile der Minerale bestimmt werden, und eine Anzahl Spezialbestimmungen gewisser Elemente und Verbindungen (Selen, Phosphorsäure, Wasser, Fluor, Gase). Außerdem gibt Davis noch genaue Kontrollbestimmungsmethoden von Blei und Thorium an. Die Überprüfung des Hauptanalysenganges war Gegenstand unserer Arbeit, die Spezialbestimmungen hingegen wurden nicht ausgeführt. Außerdem wurde die Löslichkeit des uns vorliegenden Erzes in verdünnter Salzsäure untersucht, wobei in dem löslichen Teil sowohl wie in dem unlöslichen einige Bestandteile bestimmt wurden. Schließlich wird noch das Blei-Uranverhältnis, das sich bei den einzelnen Analysen ergab, berechnet und im Hinblick auf die Frage der Altersbestimmungen diskutiert.

Analysen des Katangaerzes¹.

Wir konnten von einem Reinigungsverfahren, wie es Davis anwendet, absehen, da es uns ja nicht darum zu tun war, eine vollständige Analyse des uns vorliegenden Erzes zu geben, sondern vielmehr darum, die Methode nachzuprüfen, und für diesen Zweck war es besser, die Beimengungen nicht zu entfernen. Es war immerhin denkbar, daß einzelne Elemente, welche im Gang bestimmt werden sollten, hauptsächlich nur in den Beimengungen vorkamen. Davis gibt an, daß er für seine Analysen je 2 g verwendete. Wir benutzten bedeutend größere Einwagen, denn da auch die Hundertstel-Prozente mit möglicher Genauigkeit bestimmt werden sollten, hätte 0.01% bei

¹ Nach der Vorschrift von C. W. Davis, l. c. (Abweichungen werden im Text erwähnt).

2 g Einwage nur 0.2 mg des betreffenden Elementes entsprechen, die angesichts des langwierigen und komplizierten Analysenganges, der oftmaliges Wiederauflösen und Umfällen bedingt, unter Umständen leicht verlorengelassen werden können.

Um die Übersicht zu wahren, soll auf den nächsten Seiten eine graphische Darstellung des Analysenganges gegeben werden, u. zw. so, wie er von Davis beschrieben wird. Die Niederschläge, Rückstände und Filtrate sind genau wie bei Davis numeriert, um einen unmittelbaren Vergleich zu ermöglichen. Die Bezeichnungsweise ist folgende:

R_n = Rückstand (Residue); F_n = Filtrat (Filtrate); P_n = Niederschlag (Precipitate).

Gestrichelte Pfeile bedeuten feste Substanzen, an denen eine (eigens angeführte) chemische Operation vorgenommen wurde. Erwähnt sei schließlich, daß wir unser Mineral, da eine Homogenität der Probe nicht angestrebt wurde, nicht pulverisierten, sondern einzelne Stücke in verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade lösten, was infolge der leichten Löslichkeit keine Schwierigkeiten bereitete.

Analysen „K I“ und „K II“².

Bei diesen beiden Analysen („K I“: etwa 8 g, „K II“: etwa 6 g Einwage) folgten wir dem in der graphischen Darstellung angegebenen Analysengang von Davis, wobei wir uns im großen und ganzen durchaus von seiner Brauchbarkeit überzeugten. Einzelne Abänderungen, die wir vornahmen, seien im folgenden beschrieben.

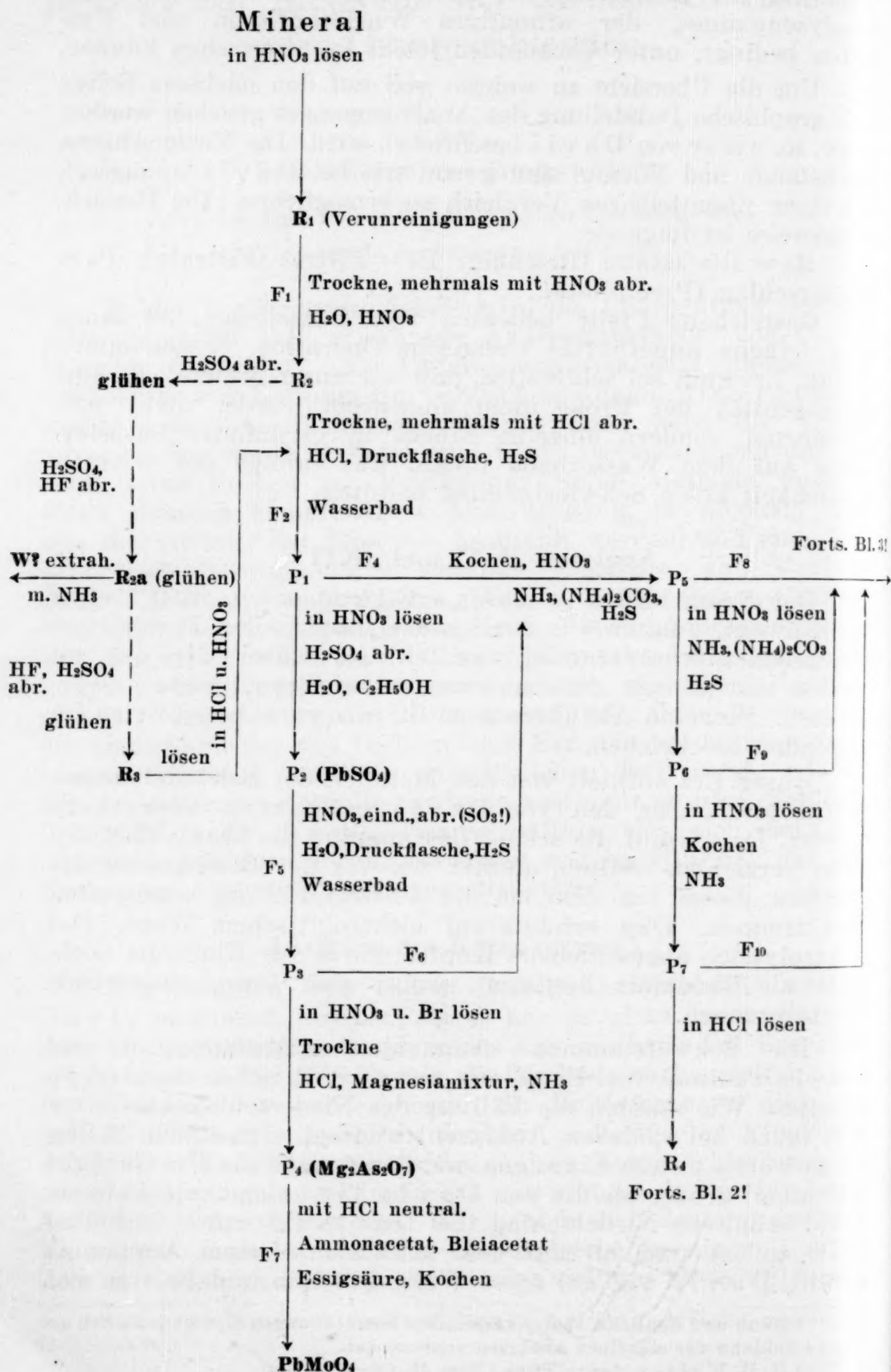
Unser Erz enthielt von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe außer den von Davis bestimmten auch etwas Kupfer. Da wir auf die schöne Bestimmung des Mo als $PbMoO_4$ ³ nicht verzichten wollten, mußten wir vor der Bestimmung des Kupfers dieses von dem bei der $PbMoO_4$ -Fällung zugesetzten Blei trennen. Dies erfolgte auf elektrolytischem Wege. Das elektrolytisch abgeschiedene Kupfer wurde zur Kontrolle nochmals als Rhodanür bestimmt, wobei sich übereinstimmende Werte ergaben.

Die Schwefelammon - Ammonkarbonattrennung nimmt Davis zweimal vor. Es gelang uns nie, P_6 schon uranfrei zu erhalten. Wir mußten die Fällung des Niederschlages gewöhnlich (auch bei späteren Analysen) viermal vornehmen. Allerdings waren unsere Einwägen und damit auch die Uranmengen bedeutend größer als die von Davis. Der zuletzt mit Ammonsulfid erhaltene Niederschlag (bei Davis P_6) wurde in heißer HNO_3 gelöst und hierauf mit kohlensäurefreiem Ammoniak gefällt. Davis will auf diese Weise Calcium und Barium von

² Diese und ähnliche, später verwendete Bezeichnungen dienten lediglich zur Unterscheidung der einzelnen Analysen voneinander.

³ H. B. Weiser, Journ. Phys. Chem. 20, 640-662 (1916).

Analysengang für die Katangapectblende (nach C. W. Davis). Bl. 1.

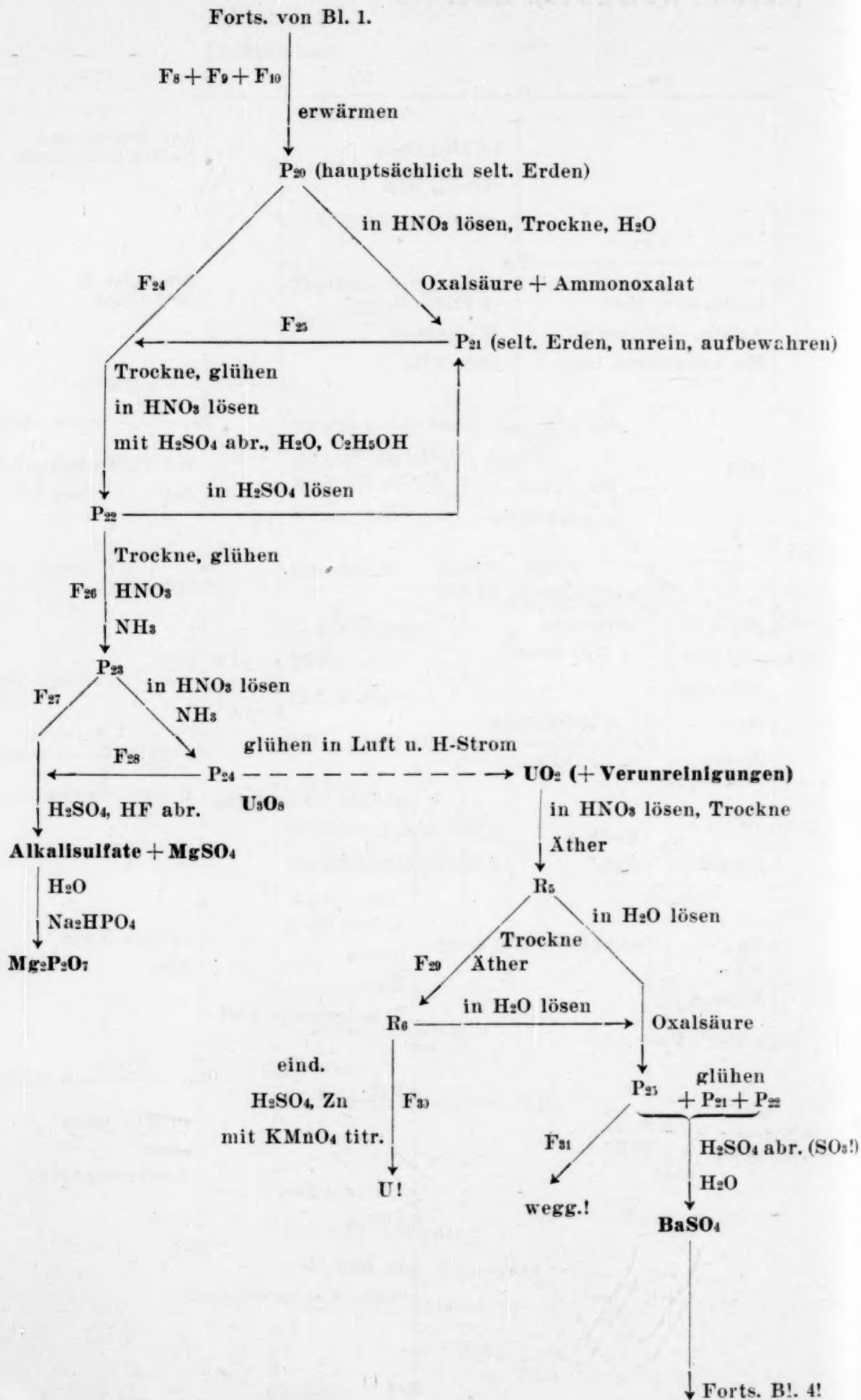


Analy

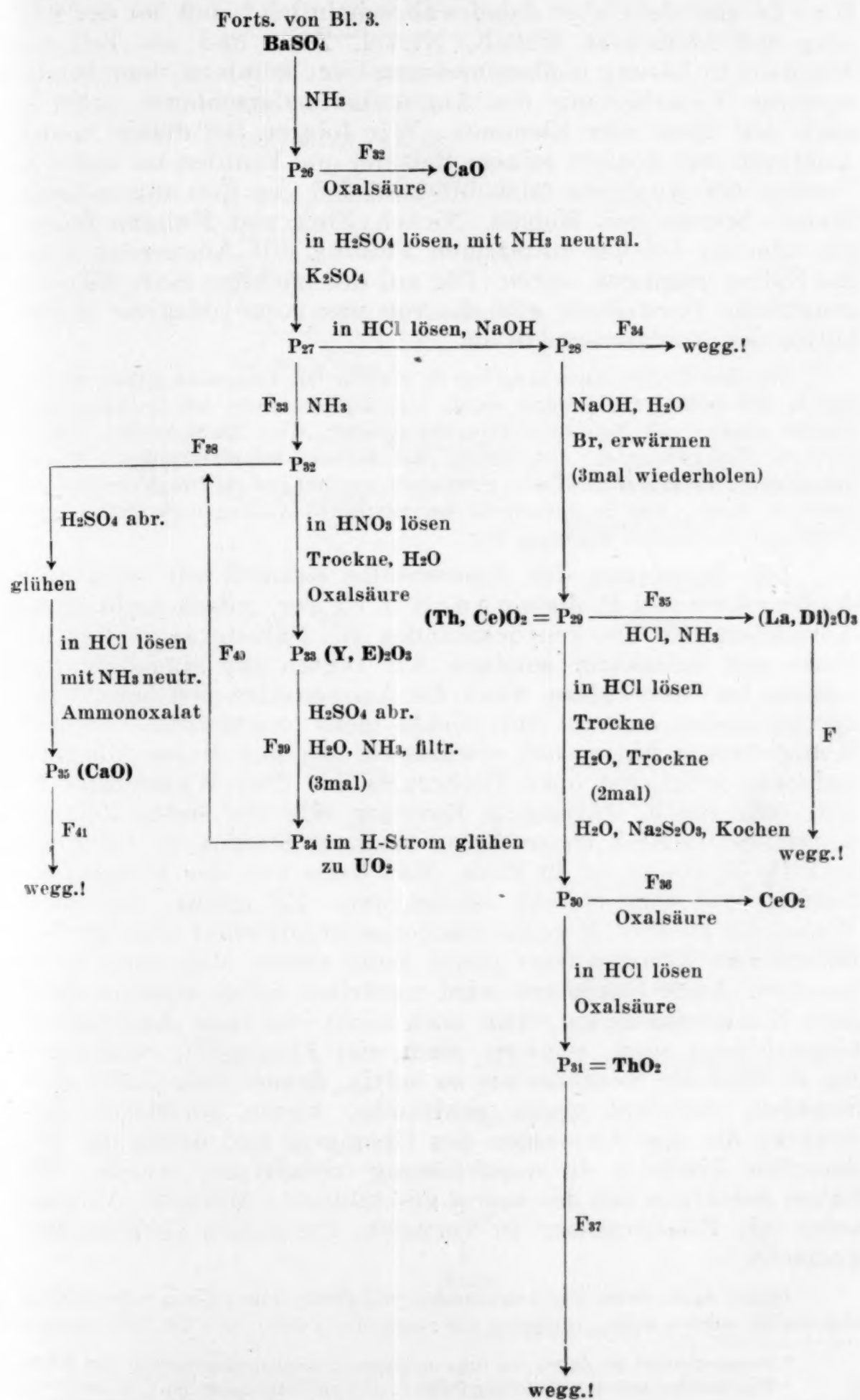
Dimethy
glyoxim
NH₃

Ni?

Analysengang für die Katangapechblende (nach C. W. Davis). Bl. 3.



Analysengang für die Katangapechblende (nach C. W. Davis).
Bl. 4.



den übrigen Elementen abtrennen⁴. Das Filtrat F_{10} , das die Erdalkalien enthält, kommt zu den uranhaltigen Filtraten. D a v i s übersieht aber dabei wahrscheinlich⁵, daß bei der Fällung mit Ammoniak Kobalt, Nickel, Zink und ein Teil des Mangans in Lösung bleiben und zum Uran kommen, denn bei der weiteren Verarbeitung des Ammoniakniederschlages prüft er auch auf diese vier Elemente. Wir folgten bei diesen beiden Analysen mit Absicht seinem Beispiel und konnten im weiteren Verlauf der Analysen tatsächlich an den von ihm angegebenen Stellen Spuren von Kobalt, Nickel, Zink und Mangan finden, die offenbar bei der einmaligen Fällung mit Ammoniak nicht ins Filtrat gegangen waren. Die auf der nächsten Seite folgende graphische Darstellung gibt die von uns vorgeschlagene Modifikation des Analysenganges an.

Bei der Weiterverarbeitung von R_7 wird Zr mit Ammoniak gefällt, filtriert und in HCl gelöst. Die Lösung wurde von uns aber nicht mit Kurkumapapier geprüft, sondern mit Natriumsubphosphat versetzt. Über Nacht schied sich ein geringer Niederschlag ab, der filtriert, mit heißem, salzsäurehaltigem Wasser, hierauf mit reinem heißem Wasser gewaschen, gegluht und als Zirkonpyrophosphat gewogen wurde, was in Anbetracht der minimalen Auswage (0.0003 g bzw. 0.0006 g) ohneweiters angängig war.

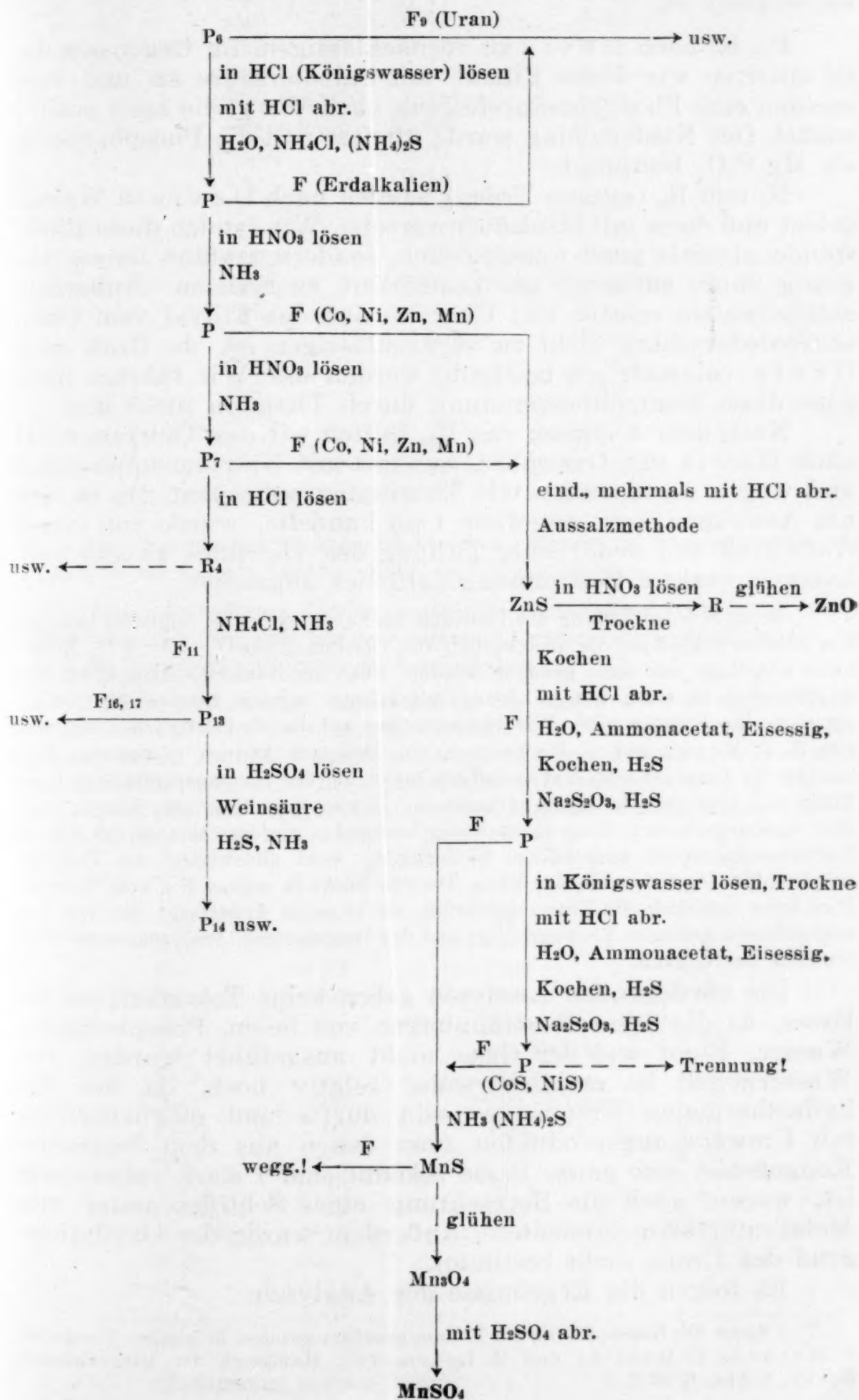
Die Zerstörung der Ammonsalze nahmen wir stets nach A. B e c k e r und P. J a n n a s c h (l. c.) vor, jedoch nicht durch Abrauchen des Trockenrückstandes mit Salpetersäure und am Ende mit Salzsäure, sondern wir fügten zur eingedampften Lösung im Becherglase, wenn die Ammonsalze sich bereits fest ausgeschieden hatten und nichts mehr verdampfte, sogleich Königswasser hinzu und erwärmten das mit einem Uhrglase bedeckte, möglichst hohe Becherglas auf dem Wasserbade. Es tritt sehr rasch stürmische Reaktion ein, die einige Zeit andauert. Schließlich treten keine braunen Stickoxyde mehr auf und die Reaktion ist zu Ende. Man kann nun das Uhrglas abnehmen und ohne Gefahr eindampfen. Es gelingt auf diese Weise, die größten Mengen Ammonsalze mit nicht allzu großem Zusatz von Königswasser gleich beim ersten Male ganz abzu-rauchen. Auch Oxalsäure wird natürlich dabei zerstört. Setzt man Königswasser zu, wenn noch nicht viel feste Ammonsalze abgeschieden sind, sondern noch viel Flüssigkeit vorhanden ist, so wird die Reaktion nie so heftig, dauert aber dafür viele Stunden, während deren zahlreiche, kleine Gasblasen aufsteigen, die das Abnehmen des Uhrglases und damit das Abdampfen hindern, da sonst Lösung verspritzen würde. Wir haben jedenfalls mit der zuerst geschilderten Methode, Ammonsalze mit Königswasser zu verjagen, die besten Erfahrungen gemacht.

Immer dann, wenn eine Ammonsalze enthaltende Lösung mit Schwefelsäure abgeraucht werden sollte, verjagten wir zuerst die Ammonsalze mit Königswasser

⁴ Vorausgesetzt ist dabei ein sehr geringer Phosphorsäuregehalt des Erzes.

⁵ Wenigstens soweit aus seiner Publikation zu entnehmen ist.

Vorschlag der Bestimmung von Mn, Zn, Co, Ni im Katangaerz.



und rauchten erst dann mit Schwefelsäure ab. Dieser Vorgang ist dem direkten Abrauchen entschieden vorzuziehen, da jede Gefahr von Verlusten dabei so gut wie vermieden ist.

F_{22} ist nach Davis zu vernachlässigen. Im Gegensatz dazu säuerten wir dieses Filtrat mit Salpetersäure an und versuchten eine Phosphorsäurefällung nach Woy, die auch positiv ausfiel. Der Niederschlag wurde filtriert und die Phosphorsäure als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt.

R_5 und R_6 (seltene Erden) werden nach Davis in Wasser gelöst und dann mit Oxalsäure versetzt. Wir fanden diese Rückstände niemals ganz wasserlöslich, sondern mußten immer ein wenig Säure zufügen, um Löslichkeit zu erzielen. Außerdem enthielten sie relativ viel Uran, so daß das Filtrat vom Oxalsäureniederschlag nicht zu vernachlässigen ist, da Uran nach Davis volumetrisch bestimmt werden soll. Wir führten übrigens diese Kontrollbestimmung durch Titration nicht aus.

Nach dem Auflösen von P_{30} fällten wir das Thorium nicht nach Davis mit Oxalsäure, sondern mit Natriumsubphosphat und wogen nach Glühen als Thoriumpyrophosphat. Da es sich um Auswagen von ungefähr 1 mg handelte, wurde von einem Aufschluß und neuerlicher Fällung des Thoriums zwecks vollkommen exakter Bestimmung natürlich abgesehen.

Bezüglich der Fällung des Thoriums als Subphosphat sei folgendes bemerkt. Ein sicherer Schluß auf die Anwesenheit von Thorium (Ti^{IV} , Ce^{IV} , U^{IV} , Zr , Hf) kann allerdings nur dann gezogen werden, wenn der Nachweis erbracht ist, daß Subphosphat in stark saurer Lösung mit keinem anderen Element als den genannten eine Fällung gibt. Wir verließen uns auf die diesbezüglichen Angaben von R. J. Meyer und O. Hauser (l. c.). Demnach können in unserem Falle infolge des Zusatzes von Wasserstoffsuperoxyd bei der Subphosphatfällung Uran, Titan und Cer nicht in Betracht kommen. Zirkon (und Hafnium) können nach dem vorangegangenen Gang ebensowenig vorhanden gewesen sein, so daß der mit Natriumsubphosphat ausgefallene Niederschlag wohl ohneweiters als Thoriumsubphosphat angesehen werden kann. Davis findet in seinem Erz kein Thorium. Man kann natürlich die Frage aufwerfen, ob er es in Anbetracht der von ihm angegebenen geringen Einwage (2 g) und des langwierigen Analysenganges nicht verloren haben kann.

Die vorliegenden Analysen geben keine Totalanalysen des Erzes, da die Spezialbestimmungen von Selen, Phosphorsäure, Wasser, Fluor und der Gase nicht ausgeführt wurden. Der Wassergehalt ist möglicherweise relativ hoch, da das Erz hydrothermalen Ursprunges sein dürfte und möglicherweise mit Umwandlungsprodukten (von denen aus dem belgischen Kongogebiet eine ganze Reihe bekannt sind⁶) stark verunreinigt ist, worauf auch die Betrachtung eines Schliffes unter dem Metallmikroskop hindeutete. Außerdem wurde der Oxydationsgrad des Urans nicht bestimmt.

Es folgen die Ergebnisse der Analysen:

⁶ Siehe die Beschreibung der Uranminerale aus dem belgischen Kongo bei: F. Hecht in C. Doelter und H. Leitmeier, Handbuch der Mineralchemie, Bd. IV., 2. Abt., S. 937 ff.

	„K I“.	„K II“.
MgO	0·37	0·35
CaO	0·55	0·44
CuO	0·12	0·19
BaO	0·03	0·03
PbO = RaGO	8·11	8·09
(Pb = RaG)	(7·53)	(7·51)
Al ₂ O ₃	0·05	0·02
Fe ₂ O ₃	0·13	0·10
(Y, E) ₂ O ₃	0·04	0·04
(La, Di) ₂ O ₃	0·11	0·09
CeO ₃	0·09	0·07
As ₂ O ₃	0·04	0·04
SiO ₂	0·64	0·63
ZrO ₂	0·002	0·004
ThO ₂	0·007	0·011
P ₂ O ₅	0·03	0·05
MoO ₃	1·23	1·29
U ₃ O ₈	83·73	81·87
(U)	(71·01)	(69·43)
In HNO ₃ unlösl. Rückst.	0·046	0·240

Die Prozente des Rückstandes beziehen sich auf die Gesamteinwage, alle anderen Werte auf den in HNO₃ löslichen Teil der Einwage.

Die große Differenz der Uranwerte ist zwar auffallend, jedoch keineswegs unwahrscheinlich, wie auch aus den späteren Katangaerzanalysen hervorgeht, bei denen die Uranwerte gleichfalls stark schwanken.

Zu Vergleichszwecken seien zunächst die Analyse der Katangapecthblende von C. W. Davis (1.) sowie eine Analyse (2.), von C. Ulrich ausgeführt, angegeben, dessen Material wahrscheinlich mit meinem identisch oder zumindest sehr verwandter Herkunft war (Analyse 2, erstmalig veröffentlicht bei G. Kirsch in: C. Doelter und H. Leitmeier, Handbuch der Mineralchemie, Bd. IV., 2. Abt., S. 920—921).

1.	2.
Alkalien	MgO
MgO	CaO
CaO	CuO
MnO	PbO
CoO	S. Erden (+ Th)
NiO	(Al, Fe) ₂ O ₃
ZnO	Bi ₂ O ₃
BaO	SiO ₂ + Gangart
PbO	P ₂ O ₅
Al ₂ O ₃	SO ₃
Fe ₂ O ₃	U ₃ O ₈
(Y, E) ₂ O ₃	H ₂ O
(La, Di) ₂ O ₃	
Bi ₂ O ₃	
CeO ₂	
As ₂ O ₃	
SiO ₂	

(Fortsetzung nächste Seite.)

	1.	
ZrO ₂	0·14	
ThO ₂	—	
P ₂ O ₅	0·03	
S	—	
Se	—	
MoO ₃	0·07	
UO ₂	52·77	
UO ₃	37·53 ₇	
He	0·15 ₉	
N ₂	0·07 ₆	
CO ₂	0·02 ₄	
O ₂	0·00 ₅	
H ₂ O	0·38	
F ₂	—	
	<hr/>	
	100·04 ₃	
Unlöslich	0·09	

Des weiteren führen wir noch zwei andere Analysen an: 3. anal. W. Steinkuhler, Bull. Soc. Chim. Belgique 32, 233—238 (1923); (inniges Gemisch eines Uraninits von Katanga, der in HCl unlöslich war, und eines anderen, dem Bequerélit entsprechenden Minerals). 4. anal. A. Schoep, Bull. Soc. Chim. Belgique 32, 274—281 (1923); (Pechblende von Katanga; sie wurde mit konzentrierter HCl gereinigt, wobei Bequerélit in Lösung ging, während der Uraninit als schweres, schwarzes Pulver zurückblieb, das durch etwas Quarz verunreinigt war).

	3.		4. (Analysenmittel)	
Erdalkalien,	}	4·10	PbO	6·91
Alkalien,			Fe ₂ O ₃	0·48
Wasser			SiO ₂	1·20
PbO		6·39	UO ₂	52·47
Co ₃ O ₄ + NiO +	}	0·67	UO ₃	37·12
Fe ₂ O ₃			(U)	(77·15)
MoO ₃		0·32	Se	0·72
UO ₂		30·60		<hr/>
UO ₃		57·00		98·90
(U)		(74·42)		
Se		0·40		
Unlöslich in	}	0·17		
Säuren				
		<hr/>		
		99·65		

Analyse von „K 47“.

Die etwa 47 g betragende Einwage (danach die Benennung) diente eigentlich präparativen Zwecken, die nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit waren. Immerhin wurden die Werte für einige Komponenten bestimmt. Aus dem Prozentgehalt an Blei, Molybdän und Uran wurden gewisse Schlußfolgerungen gezogen, die in dieser Arbeit an anderer Stelle erwähnt werden sollen. Der Analysengang war zum Teil derjenige von C. W. Davis, wich aber in einigen Punkten doch wesentlich davon ab.

Analysenresultate.

MgO	0 01	Selt. Erden	0 53
CuO	0 03	MoO ₃	1 34
PbO = RaGO	8 03	U ₃ O ₈	82 44
(Pb = RaG)	7 45	(U)	(69 92)

Von „KI“ und „KII“ relativ stark abweichend sind hier also die Werte für die seltenen Erden, für CuO und für MgO. Der Uranwert ist infolge gewisser Ungenauigkeiten bei der Analyse nicht ganz zuverlässig (möglicherweise zu niedrig).

Analyse von „KV“.

Die Einwage betrug etwa 18½ g und bestand aus einem einzigen Stück.

Das Material wurde nicht gepulvert, sondern in kompakter Form im Trockenschrank bei 117—120° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, da es uns interessierte, wieviel das unzerkleinerte Erz bei dieser Behandlung an Gewicht verliere (Wasser?). Nach ungefähr 18stündigem, zum Zweck der Wägung viermal unterbrochenem Erhitzen war konstantes Gewicht erreicht. Diese Abnahme entsprach 1.33% der Einwage.

Hierauf wurde die Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf das Erz untersucht. Es wurde konzentrierte Salzsäure (ca. 37%ig) auf das Zehnfache verdünnt und eine halbe Stunde bei Wasserbadtemperatur auf das Erz einwirken gelassen, wobei das Stück allmählich zerfiel und sich teilweise löste. Nun beließen wir das Erz noch weitere vier Tage in der Kälte in der Salzsäure und filtrierten dann durch ein bei 119° getrocknetes Filter. Die Substanz samt dem Filter wurde bei 119° konstant getrocknet und dann gewogen.

Wenn man den Gewichtsverlust bei 117—120° als Feuchtigkeit betrachten darf⁷ und zum in Salzsäure löslichen Teil hinzählt — denn ein Feuchtigkeitsverlust wäre ja bei einer sofortigen Behandlung des Erzes mit Salzsäure zur eigentlichen Gewichtsabnahme durch Lösung hinzugekommen —, so betrug die Löslichkeit in der Salzsäure der angegebenen Konzentration 35.06% (bezogen auf die lufttrockene Substanz). Schlägt man die Feuchtigkeitsabnahme hingegen nicht zur Löslichkeit in Salzsäure hinzu, so beträgt diese 33.73%, bezogen auf die lufttrockene Substanz, oder 34.18%, bezogen auf das bei 117—120° getrocknete Material. Es wurden nun sowohl von dem salzsäurelöslichen als auch von dem salzsäureunlöslichen Teil des Erzes einige Bestandteile bestimmt.

Der salzsäurelösliche Teil betrug ungefähr 6¼ g, wenn man von der Gewichtsabnahme im Trockenschrank absieht und nur die Differenz des Gewichtes nach dem Trocknen und nach der Behandlung mit Salzsäure in Betracht zieht. Diese Analysesubstanz wurde mit „K V A“ bezeichnet.

⁷ Dafür spricht die Untersuchung der Uranmineralien aus dem belg. Kongo: siehe bei F. H e c h t, im Handbuch d. Min.-Chemie, I. c.

Der salzsäureunlösliche Teil wurde „K V B“ genannt.

Das Material war in der Salzsäure sehr stark zerfallen und bestand aus vielen kleinen und ganz kleinen Stücken.

Der Analysengang war bei „K V A“ sowohl als auch bei „K V B“ der von C. W. Davis, von gewissen geringfügigen Modifikationen, bzw. Vereinfachungen abgesehen. Selbstverständlich erstreckte er sich nur auf die Bestandteile, an deren Bestimmung uns gelegen war.

Bei „K V B“ bestimmten wir auch Co, Ni, Zn, Mn. Sie wurden durch doppelte Fällung mit Ammoniak von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ getrennt. Zn wurde von Mn, Co, Ni nach der Aussalzmethode geschieden, Mn von Co und Ni nach C. Brenner⁸ getrennt. Co und Ni wurden zusammen elektrolitisch bestimmt, von der Kathode gelöst und Ni mit Dimethylglyoxim gefällt. Zn wurde als Oxyd bestimmt (Lösen des Sulfids in HNO_3 , Eindampfen, Glühen), Mn als Pyrophosphat. Bei der Schwefelammon - Ammonkarbonattrennung war etwas Nickelsulfid kolloidal in die uranhaltigen Filtrate durchgelaufen. Dieses Nickel fand sich später in den beiden Filtraten der doppelten Fällung des Urans mit Ammoniak und wurde dort bestimmt. Da Davis in diesen Filtraten Mg und Alkalien bestimmt, wird man an dieser Stelle des Analysenganges auf etwa anwesendes Nickel achten müssen.

Im folgenden sei eine Zusammenstellung der Analysenresultate von „K V A“, „K V B“ und der aus beiden gewonnenen Durchschnittsresultate von „K V“ gegeben. Bei der Berechnung wurde die Summe der Auswagen (bei „K V A“ und „K V B“) auf die ursprüngliche Gesamteinwage bezogen.

Resultate von „K V A“:

	Bezogen auf die spezielle Einwage	Bezogen auf die Gesamt- einwage
CuO	0·23	0·08
RaGO	4·83	1·63
(RaG)	(4·49)	(1·51)
As ₂ O ₃	0·03	0·01
MoO ₃	1·65	0·56
U ₃ O ₈	83·54	28·18
(U)	(70·85)	(23·90)

Resultate von „K V B“:

	Bezogen auf die spezielle Einwage	Bezogen auf die Gesamt- einwage
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 +$ $+ \text{ZrO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$	0·11	0·07
MnO	0·008	0·005
CoO	0·46	0·30
NiO	0·58	0·38
CuO	0·17	0·11
ZnO	0·11	0·07
RaGO	8·86	5·75
(RaG)	(8·22)	(5·34)
As ₂ O ₃	0·03	0·02
MoO ₃	1·18	0·77
U ₃ O ₈	85·93	55·81
(U)	(72·88)	(47·33)

⁸ C. Brenner bei F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. Leipzig und Wien.

Durchschnittsresultate von „K V“.

Bezogen auf die Gesamteinwage

CuO	0·19
RaGO	7·38
(RaG)	(6·85)
As ₂ O ₃	0·03
MoO ₃	1·33
U ₃ O ₈	83·98
(U)	(71·23)

Als Ergebnis dieser Analysen läßt sich also feststellen, daß etwa ein Drittel des uns vorliegenden Erzes in Salzsäure 1:10 löslich ist, sich jedoch in der prozentuellen Zusammensetzung des löslichen und des unlöslichen Teiles, das Blei ausgenommen, keinerlei bemerkenswerte Unterschiede zeigen. Außerdem wurde ein gewisser Gehalt des Erzes an Kobalt, Nickel und Zink festgestellt. Der Wassergehalt scheint relativ nicht unbeträchtlich zu sein.

Das Blei-Uranverhältnis.

Bei der Analyse „K I“ ergaben sich für PbO 8·11%, für U 71·01%; bei „K II“ betrugen die Werte für PbO 8·09%, für U 69·43%. Es waren daher die Mittelwerte ⁹ 8·10% PbO = 7·52% Pb (wobei mit dem von O. Hönigschmid und L. Birckenbach ¹⁰ gefundenen Atomgewichtswert von 206·05 gerechnet wurde) und 70·32% U. Diese Werte entsprechen einem mittleren Pb/U-Verhältnis von 0·106₉. Dieses war unerwartet hoch angesichts des viel niedrigeren von Davis gefundenen Wertes. Wir fragten uns daher, ob nicht vielleicht ein Teil des Bleis als Bleimolybdat (Wulfenit) vorliege, und berechneten unter dieser Annahme das Verhältnis des restlichen Bleis zum Uran.

Die Molybdäntrioxydwerte waren für „K I“: 1·23%, für „K II“: 1·29%, im Mittel also für „K I“ + „K II“ (auf die Gesamteinwage bezogen): 1·26%. Diese entsprachen einem RaG-Wert von 1·80%. Zog man diese von dem Gesamtleiwert 7·52% ab, so blieben 5·72% übrig, welche, durch den Urangehalt dividiert, ein Pb/U-Verhältnis von 0·081₃ ergaben.

Das Pb/U-Verhältnis des Davisschen Katangaerzes ist 0·083₈. Zieht man wieder das den 0·07% MoO₃ entsprechende RaG im Betrage von 0·10% von dem Gesamtleiwert 6·51% ab, so ergibt sich infolge des Urangehaltes von 77·76% ein Pb/U-Verhältnis von 0·082₄.

Das von C. Ulrich gefundene Pb/U-Verhältnis ist 0·073₉.

⁹ Bei dieser Berechnung wurde die Summe der Auswagen auf die Summe der beiden Einwagen bezogen.

¹⁰ O. Hönigschmid und L. Birckenbach, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56 B 1837 (1923).

W. Steinkuhler¹¹ fand bei einer Analyse der Pechblende aus dem belgischen Kongo einen PbO-Wert von 6·39%, entsprechend 5·93% RaG, und einen Uranwert von 74·42%. Das Pb/U-Verhältnis ist demnach 0·079₇. Der MoO₃-Wert betrug 0·32%, entsprechend 0·46% RaG. Das korrigierte Pb/U-Verhältnis beträgt somit 0·073₅.

Schließlich liegt noch eine Analyse von A. Schoep¹² vor. Er findet 6·91% PbO = 6·41% RaG und 77·15% U. Daraus ergibt sich Pb/U = 0·083₁. Molybdän findet er keines.

Es zeigt sich also eine befriedigende Übereinstimmung der Blei-Uranverhältnisse. Das korrigierte Pb/U-Verhältnis unserer Analysen paßte so auffällig zu den von C. W. Davis und A. Schoep gefundenen Werten, daß es schwer fiel, an einen Zufall zu glauben. Wir zogen daher auch die Werte von „K 47“ und „K V“ in den Kreis dieser Überlegungen mit folgendem Resultat:

Die Analyse von „K 47“ ergab: 8·03% PbO = 7·45% RaG, 69·92% U, 1·34% MoO₃. Daraus ergab sich ein Pb/U-Verhältnis von 0·106₆. Den 1·34% MoO₃ entsprachen 1·92% RaG. Das restliche Blei verhält sich also zum Uran wie 5·53 : 69·92 = 0·079₁. Dieser Wert ist noch immer mit dem Durchschnittswert bei „K I“ und „K II“ vergleichbar.

Die Analyse von „K V“ ergab: 7·38% PbO = 6·85% RaG, 71·23% U, 1·33% MoO₃. Das Pb/U-Verhältnis ist also 0·962₂. Den 1·33% MoO₃ entsprechen 1·90% RaG. Restblei: Uran ist demnach gleich 0·076₉.

Die vorliegenden Zahlen lassen unsere „Bleimolybdathypothese“ als nicht unwahrscheinlich erscheinen. Ein an einem Stück unseres Erzes ausgeführter Schliff wies unter dem Metallmikroskop einzelne Stellen auf, die das Aussehen von Wulfenit zeigten.

Schlußbemerkung.

Das Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist, daß die Analysenmethode von C. W. Davis, von bestimmten, ausdrücklich erörterten Einzelheiten abgesehen, durchaus brauchbar zu sein scheint. Wir sind uns allerdings bewußt, daß eine endgültige Entscheidung nur durch Analyse einer „synthetischen“ (aus Lösungen bekannten Gehaltes zusammengemischten) Pechblende zu erbringen ist. Wir beabsichtigen, diese Kontrolle tatsächlich durchzuführen.

Auf die Bestimmung des Thoriums wurde deshalb größeres Gewicht gelegt, weil nach einer Theorie von G. Kirsch¹³ Thorium ein Zerfallsprodukt eines hypothe-

¹¹ W. Steinkuhler, Bull. Soc. Chim. Belgique 32, 233—238 (1923).

¹² A. Schoep, *ibid.*, 274—281.

¹³ G. Kirsch, Mitt. Inst. Radiumf. Wien, Nr. 150 (S. 551 ff.), 1922.

tischen Uranisotopen vom Atomgewicht 236 sein soll, so daß jede Pechblende einen ihrem Alter entsprechenden Minimalgehalt an Thoriumoxyd aufweisen müßte. Nun fand Davis in seinem Erz überhaupt kein Thorium, wogegen wir in unserem Material etwa 0.01% Thoriumoxyd feststellten. Wenn jedoch die Anschauung von Kirsch richtig ist, so müßte der Prozentgehalt unserer Pechblende an Thoriumoxyd mindestens das Zehnfache betragen. Weitere Arbeiten zur Klärung dieser Frage stehen bevor.

Der Thoriumgehalt der Katangapechblende

Analytisch-chemische Untersuchungen

Von

Friedrich Hecht und Eduard Körner

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien
(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Mai 1923)

Die vorliegenden Untersuchungen beschäftigen sich in engem Anschlusse an frühere Arbeiten¹ mit der Frage nach dem Thoriumgehalt des Katangaerzes, da diese nicht ohne eine gewisse Bedeutung theoretischer Natur ist, worauf in der Schlußbemerkung eingegangen werden soll. Als Ausgangspunkt diente uns die spezielle Methode der Kontrollbestimmung von Blei und Thorium in der Katangapechblende, die von C. W. Davis in einer Arbeit angegeben wurde², deren Überprüfung Gegenstand unserer erwähnten, früheren Untersuchungen war. In diesen findet sich auch alles Nähere über das Material, welches Davis benutzte, und über dasjenige, welches uns zur Verfügung stand. In der jetzigen Arbeit wird einerseits die von uns ausgeführte Überprüfung der vorhin angeführten Davisschen Kontrollbestimmungen von Blei und Thorium beschrieben, wobei besonderes Gewicht auf die Thoriumbestimmung gelegt wird, anderseits wird aber auch die Anwendbarkeit der Fällung des Thoriums mittels Natriumsubphosphat untersucht. Das Natriumsubphosphat³ stellten wir uns selbst her nach einem Verfahren von A. Rosenheim und J. Pinsker (l.c.), nämlich durch Erhitzen von weißem Phosphor unter beschränktem Luftzutritt in einer Lösung von Kupfernitrats⁴. Diese Methode ist allerdings durchaus nicht die beste, doch genügte sie für unsere Zwecke, da wir ja keine besonders großen Mengen von Natriumsubphosphat benötigten. Gleichzeitig wurde von dem einen von uns eine Reihe von Versuchen angestellt, die den Thoriumsubphosphatniederschlag und das daraus durch Glühen entstehende Thoriumpyrophosphat, sowie die Aufschließbarkeit beider Substanzen zum Gegenstand hatten und die an anderer Stelle zur Veröffentlichung gelangen sollen. Einige Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden bereits in der vorliegenden Arbeit verwertet. Wo es anging, bestimmten wir bei den im folgenden beschriebenen Analysen auch noch

¹ E. Körner und F. Hecht, Monatsh. f. Chemie 49, 443–464 (1923).

² C. W. Davis, Am. Journ. Sci. (5), 11, 201–217 (1926).

³ Darstellung: A. Rosenheim und J. Pinsker, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43 II 2003 (1910); Ref.: Chem. Ztg. Repert. 1910, 405; A. Rosenheim, R. J. Meyer, J. Koppel D. R. P. 230927 vom 22. Juni 1910; Ref.: Chem. Ztg. Repert. 1911, 129.

⁴ Zuerst angegeben von Corne, Journ. Pharm. Chim. (5), 6, 123 (1882).

Analysengang für die Kontrollbestimmung von Pb und Th (nach C. W. Davis).

Mineral

Aufschluß mit H_2SO_4 , Titration mit KMnO_4

eindampfen, verdünnen
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

P_1 mit NH_3 erwärmen

F_1 Trockne

glühen

HF

P_2

in H_2SO_4 lösen

F_2

wegg.!

NH_3

P_3 in HNO_3 lösen

F_3

wegg.!

Trockne

H_2O

Trockne

H_2O

Trockne

H_2O , NH_4NO_3 , erwärmen, H_2O_2

P_4 in HNO_3 lösen

F_4

wegg.!

Trockne

H_2O

Trockne

H_2O

Trockne

H_2O , NH_4NO_3 , erwärmen, H_2O_2

P_5 in HNO_3 lösen

F_5

wegg.!

Trockne

H_2O

Trockne

H_2O

Trockne

H_2O , NH_4NO_3 , erwärmen, H_2O_2

$\text{P}_6 = \text{ThO}_2$ (glühen)

F_6

wegg.!

in heiße HNO_3 gießen

Elektrolyse bei 60°

glühen

PbO_2

PbO

in HNO_3 lösen
mit HSO_4 abr.
verdünnen,
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

PbSO_4

F

wegg.!

(Lösung)

wegg.!

verschiedene andere Bestandteile des Minerals, um unsere früheren Arbeiten in mancher Hinsicht zu ergänzen. Außerdem suchten wir die von G. Kirsch beobachtete, scheinbare Hydrolyse des Uranbleinitrats aufzuklären. Der Davissche Analysengang ist auf der vorausgehenden Seite in einer graphischen Darstellung angegeben. Die Bezeichnungsweise ist folgende: R_n = Rückstand (Residue), F_n = Filtrat (Filtrate), P_n = Niederschlag (Precipitate). Die Pfeile bedeuten Lösungen.

Experimenteller Teil.

C. W. Davis benutzte besondere Proben seines Materials für die UO_2 -Titration mit KMnO_4 nach Aufschließung der Substanz mit Schwefelsäure in der mit CO_2 gefüllten Bombe. Nach ausgeführter Titration wurde auf ein kleines Volumen eingedampft, mit Wasser verdünnt, Alkohol zugesetzt und filtriert (P_1)⁵. Dieser Niederschlag enthielt also vor allem Bleisulfat und außerdem alles, was sonst noch in der Schwefelsäure schwer löslich ist. Da wir keine UO_2 -Titrations vornahmen, verwendeten wir grobe Stücke wie sonst, zersetzten sie in gewohnter Weise auf dem Wasserbad mit Salpetersäure und filtrierten vom Unlöslichen ab. Sodann wurde die Kieselsäure durch mehrmaliges Abrauchen mit Salpetersäure abgeschieden. Bei zwei Bestimmungen („K III“, „K IV“) setzten wir jetzt bestimmte Mengen von festem Thoriumnitrat bekannten Gehaltes hinzu, um das Verhalten des nunmehr unter allen Umständen vorhandenen Thoriums⁶ zu untersuchen. Erst jetzt rauchten wir mit Schwefelsäure ab und erhielten so den Niederschlag P_1 . Wir nahmen außerdem noch zwei Bestimmungen („K VI“, „K VII“) ohne zugesetztes Thorium vor.

Analyse von „K III“.

Die Einwage betrug 8.8201 g. Das in Salpetersäure Unlösliche wurde filtriert und gewogen, worauf sein Gehalt an SiO_2 bestimmt wurde. Die nicht mit HF flüchtige Gangart wurde von der Einwage abgezogen, so daß die so „korrigierte Einwage“ 8.8188 g betrug. Der Unterschied war demnach minimal. Nach Abscheiden der Kieselsäure wurden 0.3274 g $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zugesetzt, welche, da der Gehalt des Salzes an ThO_2 46.12% betrug, 0.1510 g ThO_2 entsprachen. Die Lösung wurde mit etwas Schwefelsäure versetzt, eingedampft, schließlich abgeraucht, erkalten gelassen, mit etwa 300 cm³ Wasser verdünnt, dann unter Umrühren einige Zeit erwärmt, wieder erkalten gelassen und mit ungefähr der gleichen Menge Alkohol versetzt. Am nächsten Tage wurde filtriert und mit der üblichen Waschflüssigkeit gewaschen; P_1 — F_1 . Mit P_1 verfährt

⁵ Siehe die graphische Darstellung.

⁶ Davis hatte in dem von ihm verwendeten Erz kein Thorium gefunden, während das uns vorliegende Mineral nach den früheren Bestimmungen einen Thoriumoxydgehalt von nur 0.01% aufwies.

nun Davis folgendermaßen: er erwärmt den Niederschlag mit Ammoniak, gießt dann das Ganze in heiße Salpetersäure, die in einer Platinschale enthalten ist, welche als Kathode (?) geschaltet ist, und elektrolysiert bei 60° mit ND_{100} 1.5 Ampere. Er elektrolysiert also offenbar bei Gegenwart der Sulfationen. Nun wird das abgeschiedene PbO_2 mit Wasser gewaschen, zu PbO geglüht und gewogen. Hierauf wird das PbO in Salpetersäure gelöst und nochmals als Sulfat bestimmt. Die Lösung, aus der PbO_2 elektrolysiert wurde, wird nach Davis vernachlässigt. Dies hielten wir für unstatthaft, denn es war anzunehmen, daß die schwerlöslichen Sulfate des Thoriums und mancher seltenen Erden wenigstens teilweise beim Bleisulfat (P_1) geblieben waren. Diese hätten sich nun in der besagten Lösung befinden müssen. Dafür sprach auch die Tatsache, daß G. Kirsch bei seinen Analysen des Morogoroerzes aus dem mit Schwefelsäure aus der Lösung des Minerals abgeschiedenen Bleisulfat mit eiskaltem Wasser Thoriumsulfat extrahiert hatte. Wir richteten also unsere Arbeitsweise danach ein.

Frühere Versuche hatten ergeben, daß, wenn man Bleisulfat (das schon zwecks Bestimmung des Bleies geglüht worden war) mit konzentriertem Ammoniak (etwa 25%ig) auf dem Wasserbade so lange erhitzte, bis durch das entweichende Ammoniakgas keine Blasen mehr aufgeworfen wurden, dieses Bleisulfat größtenteils in Bleihydroxyd übergegangen war, u. zw. um so mehr, je besser es aus dem zusammengebackenen Zustand in die Pulverform gebracht worden war. Es löste sich nach Filtration in verdünnter Salpetersäure unter schwachem Aufbrausen (offenbar hatte sich infolge des Kohlensäuregehaltes des Ammoniaks etwas Bleikarbonat gebildet) zum größten Teile und schließlich beim Erwärmen und eventuellen Zusatz weiterer Salpetersäure meistens ganz. Wenn der Aufschluß nur schlecht gelungen war, dann genügte ein zweiter Aufschluß des schwerlöslichen Rückstandes, um in verdünnter, schwach erwärmter Salpetersäure völlige Lösung zu bewirken. Dieses Verfahren wendeten wir nun auf P_1 an.

Das Bleihydroxyd wurde dann durch ein Schleicher- und Schüll-Blaubandfilter filtriert und mit Wasser, dem ganz wenig Ammoniak zugesetzt war, gewaschen. Dabei gingen manchmal gegen Schluß der Filtration oder beim Auswaschen ganz geringe Mengen des Niederschlags durchs Filter, die aber durch nochmalige Filtration ohneweiters quantitativ zu gewinnen waren. Oftmalige Versuche hatten ergeben, daß das Filtrat des Bleihydroxyds, wenn es klar war, mit Schwefelammon absolut keine Dunkelfärbung ergab, daß also kein Blei mehr im Filtrat war. Das Bleihydroxyd wurde nun gleichfalls in Salpetersäure gelöst. Wenn dazu viel Salpetersäure erforderlich gewesen war, wurde eingedampft und mit 20 cm³ konzentrierter Salpetersäure (Merck) sowie Wasser aufgenommen und wie gewöhnlich in der Platinschale elektrolysiert, die aber als Anode geschaltet war. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde unter Abhebern mit heißem Wasser gewaschen, bis die Flüssigkeitsmenge 1 Liter überstieg, die Lösung aufbewahrt und das PbO_2 zuerst mit Alkohol gewaschen und hierauf zu PbO geglüht und als solches gewogen.

Diese Arbeitsweise verfolgten wir sowohl bei „K III“ als auch bei den im folgenden beschriebenen Analysen. Die vorhin erwähnte, aus der Platinschale abgeheberte Lösung, die eventuell noch Thorium enthalten konnte, wurde vollständig zur Trockne verdampft, wobei sich ein merklicher Rückstand zeigte, der allerdings bloß aus Ammonsalzen hätte bestehen können, denn das Bleihydroxyd war mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen und hierauf in Salpetersäure gelöst worden, so daß sich geringe Mengen Ammonsalz bilden mußten. Dieser Rückstand wurde mit etwas heißem Wasser aufgenommen, wobei er sich nicht klar löste, sondern eine Art „Schaum“ erkennen ließ, eine Erscheinung, die wir jedesmal bei vollständigem Eindampfen einer Lösung von Thoriumnitrat und nachherigem Aufnehmen des Trockenrückstandes mit heißem Wasser feststellten. Nun wurde zuerst etwas Salpetersäure hinzugesetzt, worauf Lösung eintrat, und hierauf Ammoniak in geringem Überschuß zugefügt. Es zeigte sich eine erhebliche weiße Fällung, welche filtriert, mit schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen, hierauf in verdünnter Salpetersäure gelöst und schließlich zu F_1 hinzugefügt wurde. Wir verzichteten bei dieser Analyse darauf, nachzuweisen, daß dieser weiße Niederschlag wirklich Thorium (oder seltene Erden) wäre, da wir die gesamte Menge Thorium feststellen wollten, die bei nunmehriger weiterer Verfolgung des Davisschen Analysenganges wiederzufinden wäre. Außerdem sollte dieses Thoriumpräparat zu einer radioaktiven Messung dienen, die außerhalb des Rahmens der vorliegenden, rein analytisch-chemischen Arbeit fiel.

F_1 wird nun zur Trockne eingedampft, bezw. abgeraucht, gegläht, der Rückstand gelöst, worauf die seltenen Erden (und Thorium, dagegen nicht Zirkon) mit Flußsäure gefällt werden. Bei diesem Glühen ist sehr darauf zu achten, daß nicht das Uranylsulfat zu U_3O_8 gegläht wird, denn wenn man jetzt mit Flußsäure zersetzt, bildet sich aus dem UO_2 das unlösliche UF_4 , das dann die Hauptmenge des Fluoridniederschlages ausmacht.

Die weitere Aufarbeitung der seltenen Erden erfolgte wie bei Davis. Die schließliche Auswage an ThO_2 betrug 0.1484 g. Trotz der dreimaligen Fällung war es noch immer schwach gelblich gefärbt. Es waren 0.1510 g ThO_2 zugesetzt worden. Der Verlust betrug also 0.0026 g ThO_2 . Nimmt man an, daß das Erz 0.01% ThO_2 enthielt, so entspräche das bei der gewählten Einwage von etwa 9 g einem Gehalt von 0.9 mg. Insgesamt kann man also mit einem Verlust von $3\frac{1}{2}$ mg rechnen, das sind etwas mehr als 2% der gesamten vorhandenen ThO_2 -Menge.

Das Filtrat F_2 wird von Davis vernachlässigt. Es enthält vor allem das Uran. Wir wollten den Uranprozentgehalt wissen, erstens, um das Blei-Uranverhältnis berechnen zu können, zweitens wollten wir auch möglichst viele Uranwerte erhalten, um die Schwankungen des Urangehaltes unserer Erz-

stücke kennenzulernen. Wir verarbeiteten also F_2 weiter. Da Davis homogenes, gepulvertes Material verwendete, kannte er den Urangehalt schon aus den Hauptbestimmungen.

Es wurden zunächst die Sulfide der noch vorhandenen Elemente der Schwefelwasserstoffgruppe abgetrennt, hierauf wurde mehrmals hintereinander die Schwefelammon-Ammonkarbonattrennung vorgenommen und schließlich Uran als U_3O_8 bzw. UO_2 bestimmt.

Analysenresultate:

Gangart (+ SiO_2)	0'110	} SiO_2 (unlöslich): 0'095
Gangart (ohne SiO_2)	0'015	
SiO_2 (löslich)	0'395	} Elektrolyse
PbO (RaGO) ⁷	7'47	
Pb (RaG)	6'93	
PbO (RaGO)	7'45	
Pb (RaG)	6'92	} Sulfatmethode (Kontrollbestimmung)
U_3O_8	89'21	
U	75'65	

Analyse von „K IV“.

Die Einwage betrug 26·1928 g, korrigiert 26·1911 g. Die zugesetzte Menge $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ wog 0·5061 g = 0·2334 g ThO_2 . Es wurden wieder wie bei „K III“ Gangart und SiO_2 bestimmt, hierauf wurden die Sulfate P_1 abgeschieden, nachdem vorher die Lösung zum Zwecke der Kontrolle bei der Weiterverarbeitung in zwei gleiche Teile geteilt worden war.

Die nach der Bleielektrolyse abgeheberte Lösung wurde von beiden Parallelbestimmungen vereinigt, zur Trockne eingedampft, mit heißem Wasser aufgenommen (Schaumbildung), mit Salzsäure schwach angesäuert, worauf in die heiße Lösung bis zum Erkalten Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde. Minimale Mengen Blei, die der Elektrolyse entgangen waren, schieden sich als Sulfid aus und wurden abfiltriert (und vernachlässigt). Das Filtrat wurde zur Verjagung des Schwefelwasserstoffes einige Zeit gekocht, schließlich wurde ein Drittel des Lösungsvolumens an konzentrierter Salzsäure hinzugefügt und die siedende Lösung mit kaltgesättigter Natriumsubphosphatlösung tropfenweise gefällt⁸. Es schied sich eine erhebliche Menge Niederschlag ab, der genau wie Thoriumsubphosphat aussah und am nächsten Tage filtriert wurde. Als Waschflüssigkeit diente heißes Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt waren, und schließlich heißes Wasser. Der

⁷ Hier und bei den folgenden Analysen wurde mit dem von O. Hönigschmid und L. Birkenbach (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56 B, 1837 [1923]) gefundenen Atomgewicht des Katangableies von 206·05 gerechnet.

⁸ Siehe auch: M. Koss, Chem. Ztg. 36, 686–687 (1912); A. Rosenheim bei R. J. Meyer und O. Hauser, Die Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren, Stuttgart 1912; A. Rosenheim, Chem. Ztg. 36, 821 (1912).

Niederschlag wurde samt dem Filter verascht, geglüht und gewogen: 0.1268 g.

Diese Substanz wurde mit Natrium-Kaliumkarbonat aufgeschlossen, der wasserunlösliche Rückstand wurde geglüht (0.0745 g), in der Lösung die Phosphorsäure bestimmt (0.0461 g P_2O_5). Die 0.0745 g wurden mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen, die Schmelze in Salzsäure gelöst, eine Ammoniakfällung vorgenommen, der Niederschlag in Salzsäure gelöst und mittels Ammonoxalats eine Trennung von Thorium und eventuell vorhandenem Cer vorgenommen. Es fanden sich so: 0.0010 g CeO_2 (?) und 0.0673 g ThO_2 .

Da vor der Subphosphatfällung etwa vorhandenes (von P_1 okkludiertes) Uran durch den Schwefelwasserstoff reduziert werden konnte und dann nicht mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert wurde, war es denkbar, daß, wie schon G. Kirsch gefunden hatte, vierwertiges Uran mit Natriumsubphosphat ausfallen konnte. Dieses wäre dann beim Karbonataufschluß jedenfalls in Lösung gegangen und also im Filtrat der Phosphorsäurefällung zu finden gewesen. Tatsächlich gab dieses Filtrat mit Ammoniak einen Uranniederschlag, der filtriert und zu U_3O_8 geglüht wurde: 0.0035 g.

Was aus dem Uranosubphosphat beim Glühen wird, ist unseres Wissens noch nicht erforscht. Wenn wir aber annehmen, daß es auch in Uranopyrophosphat übergeht (denn ein Uranylpyrophosphat würde doppelt so viel P_2O_5 erfordern, während ja nur das im gefällten Subphosphatniederschlag vorhandene P_2O_5 verfügbar ist), so kann man die zu den gefundenen 0.0035 g $U_3O_8 = 0.0034$ g UO_2 gehörige P_2O_5 -Menge wie bei Th berechnen, da der Unterschied der Atomgewichte hier nicht in Betracht kommt. Wie setzen also 0.0034 g $UO_2 = 0.0034$ g ThO_2 . Wenn wir auch noch statt 0.0010 g CeO_2 (?) 0.0010 g ThO_2 annehmen, so sind insgesamt 0.0717 g ThO_2 in Rechnung zu setzen, um das zugehörige P_2O_5 zu finden. Letzteres errechnet sich zu 0.0386 g (gegenüber den wirklich gefundenen 0.0461 g).

Die Summe der Oxyde (inklusive P_2O_5) beträgt demnach 0.1178 g gegenüber dem Gewicht des geglühten Subphosphatniederschlages von 0.1268 g. Über die Zusammensetzung des letzteren kann also nichts Bestimmtes ausgesagt werden.

Die beiden Filtrate F_1 wurden eingedampft und die Schwefelsäure vollständig weggeraucht. Hierauf wurde in stark salzsaurer Lösung mit Natriumsubphosphatlösung gefällt. Die geglühten Niederschläge wogen 0.1788 g, bzw. 0.1801 g. Nach Aufschluß mit Natrium-Kaliumkarbonat wurden die wasserunlöslichen Rückstände gewogen: 0.1015 g, bzw. 0.1044 g.

Hierauf wurde die Substanz mittels Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen, die Schmelze in verdünnter Salzsäure gelöst, eine Ammoniakfällung vorgenommen, filtriert, gewaschen,

der Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Oxalsäure gefällt. Hierbei mußten die Oxalate von Zirkon (und Hafnium) in Lösung bleiben, Thoriumoxalat jedoch ausfallen. Der filtrierte Niederschlag wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und mehrmals mit rauchender Salpetersäure zur Trockne eingedampft, bis beim Aufnehmen des Rückstandes mit heißem Wasser nur mehr die gewisse „Schaumbildung“ eintrat, also kein Thoriumoxalat mehr vorhanden war. Jetzt wurde genau so verfahren wie bei „K III“, d. h. es wurde eine dreimalige Fällung des Thoriums mit Ammonnitrat und Wasserstoffsuperoxyd vorgenommen. Der dritte Niederschlag wurde verascht, geglüht und gewogen: 0.0742 g, bzw. 0.0773 g ThO_2 .

Die geglühten Niederschläge waren nichtsdestoweniger noch immer schwach gelblich gefärbt, doch waren die Verunreinigungen sicherlich minimal.

Wenn man das ursprüngliche, geglühte Thoriumpyrophosphat für reines ThP_2O_7 halten könnte (in Wahrheit mußte es ja auch noch Zirkon und Hafnium enthalten), so würden sich an ThO_2 ergeben: 0.1163 g, bzw. 0.1171 g.

Addiert man diese und noch dazu die schon früher gefundenen 0.0673 g ThO_2 , so erhält man als Summe 0.3007 g. Nimmt man als ThO_2 - und Zr(Hf)O_2 -Gehalt des Erzes je 0.01%, so hätte man dafür 0.0052 g⁹ zu setzen. Eingewogen und zugesetzt wurden 0.2334 g ThO_2 . Die Summe beträgt demnach 0.2386 g⁹ gegenüber dem gefundenen Wert 0.3007 g. Der Mehrbetrag des letzteren ist also 0.0621 g⁹. Folglich kann das geglühte „Pyrophosphat“ nicht ThP_2O_7 gewesen sein. Es war auch nicht weiß, sondern gelbbraun gefärbt. Wir vermuten demnach, daß bei der Fällung des Thoriums mittels Natriumsubphosphats noch andere Elemente, wahrscheinlich seltene Erden, zum Teil mitgerissen werden¹⁰.

Nach dem Aufschluß wurden an „Oxyden“ gefunden: 0.1015 g, bzw. 0.1044 g. Addiert man diese und die schon früher gefundenen 0.0673 g ThO_2 , so beträgt die Summe: 0.2732 g, ist also noch immer um 0.0346 g höher als der zu erwartende Wert von 0.2386 g. Es können also auch diese „Oxyde“, die ebenfalls gelblich gefärbt waren, noch nicht reines $\text{ThO}_2 + \text{ZrO}_2 (\text{HfO}_2)$ gewesen sein. Selbstverständlich beweist die gelbliche Färbung noch keineswegs die Anwesenheit größerer Mengen anderer Erden, da ja schon Spuren zur Verfärbung genügen. Wie jedoch von dem einen von uns eigens angestellte Untersuchungen ergeben haben, ist der Gewichtsunterschied zwischen dem durch Karbonataufschluß aus dem Thoriumpyrophosphat erhaltenen „ ThO_2 “ und dem nach dem Pyrosulfataufschluß durch Glühen des Oxalats erhaltenen ThO_2 nicht sehr groß. Er würde keinesfalls genügen, um allein die geschilderten Differenzen zu erklären. Es weist also auch dies auf die Anwesenheit fremder Oxyde hin.

Während bei „K III“ fast die ganze vorhandene Thoriummenge wiedergefunden wurde ($3\frac{1}{2}$ mg Verlust), war bei „K IV“ der Verlust viel höher. Da man mit annähernd 0.236 (0.2334 + 0.0026) g ThO_2 zu rechnen hatte und 0.0673 g beim Blei gefunden worden waren, so wären pro Parallelbestimmung noch 0.0844 g ThO_2 zu finden gewesen, während die tatsächlichen Werte 0.0742 g und 0.0773 g betrugen. Die Fehlbeträge sind also 0.0102 g

⁹ Diese Werte sind natürlich nur geschätzte Näherungswerte.

¹⁰ Dies wird auch von A. Rosenheim angegeben; Chem. Ztg. 36, l. c.

und 0.0071 g. Allerdings kann eingewendet werden, daß schon bei der Bestimmung des Thoriums, welches bei P_1 war, Verluste eingetreten sein können und daher bei den beschriebenen Parallelbestimmungen die Fehlbeträge kleiner anzusetzen seien. Dies ist zweifellos möglich. Andererseits dürfte aber doch bei den letzteren Bestimmungen die Hauptquelle der Verluste zu suchen sein, da bei ihnen der Weg der Thoriumbestimmung viel länger war. Ein Verzicht auf die dreimalige Fällung mit Ammonnitrat und Wasserstoffsuperoxyd war aber schwer, weil ja die Verunreinigung des Thoriums mit anderen seltenen Erden auf Grund des früher Gesagten wahrscheinlich war. Für analytische Zwecke hätte wohl eine einzige derartige Fällung (anstatt dreier) genügt, doch sollte wie bei „K III“ auch hier das Thoriumoxyd zu einer radioaktiven Messung dienen und mußte zu diesem Zwecke von ausnahmsweiser Reinheit sein.

Wir möchten aus dem Vorangegangenen und auch aus der Tatsache, daß die Auswagen bei beiden Parallelbestimmungen bis auf einige mg (im gleichen Sinne) übereinstimmen, schließen, daß die angewendeten Methoden dem Thorium doch gewissermaßen „zuviel zumuten“ und schließlich im Laufe des Analysenganges ein beträchtlicher Teil sich der Bestimmung entzieht.

Aus den vereinigten Filtraten der Thoriumsubphosphatfällung wurden die noch vorhandenen Elemente der Schwefelwasserstoffgruppe als Sulfide entfernt. Nach dem Fortkochen des Schwefelwasserstoffes und mehrmaligen Abrauchen mit Salpetersäure bis zur Trockne wurde die Unterphosphorsäure durch Kochen mit starker Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydiert. Hierauf wurde durch Eindampfen der größte Teil der Säure vertrieben, die Lösung in mehrere Teile à 50 cm³ geteilt und die Phosphorsäure nach Woy gefällt. Der Niederschlag wurde filtriert und vorschriftsmäßig in Ammoniak gelöst, wobei sich zeigte, daß er sehr große Mengen Uran okkludiert hatte, die natürlich als Ammoniumuranat ausfielen.

A. Schoep und W. Steinkuhler¹¹ veröffentlichten eine Arbeit über die Bestimmung des Urans bei Gegenwart von Phosphorsäure. Sie scheiden in dem betreffenden, phosphorsäurehaltigen Mineral zuerst Kieselsäure und die Schwefelwasserstoffgruppe ab, oxydieren mit einigen Tropfen Salpetersäure und fällen die Phosphorsäure mit Ammonmolybdat. Das Filtrat wird schwach ammoniakalisch gemacht, worauf man einige Zeit erwärmt (die Lösung soll nicht zum Sieden kommen) und sodann bis zur Blutrotfärbung Schwefelammon zusetzt. Durch 20 Minuten andauerndes Erwärmen auf dem Wasserbade entsteht aus dem Uranat schwarzes Uransulfid, welches sich gut absetzt. Nun wird filtriert und mit verdünntem, warmem Schwefelammon, das einige Tropfen Ammoniak enthält, gewaschen. Das Uransulfid wird einfach durch Glühen in U_3O_8

¹¹ A. Schoep und W. Steinkuhler, Bull. Soc. Chim. Belgique 31, 156–159 (1922).

übergeführt. Diese Methode wurde an synthetischen Lösungen von Natriumphosphat und Uranyl nitrat erfolgreich geprüft.

Wir vermuten jedoch, daß die Methode an Lösungen geprüft wurde, die weitaus nicht so große Mengen Uran enthielten wie unsere, bei der wir von 26 g Mineral ausgegangen waren. Wir mußten daher die Phosphorsäurefällung dreimal vornehmen, bis kein Uran mehr okkludiert wurde. Wie erwähnt, fiel beim Lösen des Phosphorammonmolybdatniederschlages in Ammoniak Ammoniumuranat aus. Dieses ging natürlich beim Zusatz der Salpetersäure gemäß der Woysschen Fällungsvorschrift wieder in Lösung. Doch auch die zweite Phosphorsäurefällung riß noch Uran mit. Es war eine dritte notwendig. Dieser dritte Niederschlag hinterließ beim Auflösen in Ammoniak kein Uran mehr.

Die Filtrate der Phosphorammonmolybdatfällungen wurden vereinigt und nach den Angaben von A. Schoep und W. Steinkuhler in zwei gleichen Teilen weiterbehandelt. Der Schwefelammonniederschlag okkludierte so viel Ammoniumsulfomolybdat, das sich nicht auswaschen ließ, daß die Fällung insgesamt viermal vorgenommen werden mußte. Der letzte Ammonsulfidniederschlag wurde in Salpetersäure gelöst. Infolge des Karbonatgehaltes des Ammoniaks war anzunehmen, daß etwas Uran in Lösung gehalten worden war. Aus diesem Grunde wurden die vereinigten Sulfomolybdatlösungen angesäuert, MoS_3 und Schwefel abfiltriert und im Filtrat Uran mit Ammoniak gefällt. Der nicht sehr bedeutende Niederschlag wurde in Salpetersäure gelöst und diese Lösung zur Hauptmenge des Urans gefügt. Nach fünfmaliger Schwefelammon-Ammonkarbonattrennung, Abscheidung der seltenen Erden und Erdalkalien als Oxalate, bzw. darauffolgend als Sulfate, zweimaliger Fällung des Urans mit Ammoniak und Lösen des Niederschlages in verdünnter Salpetersäure wurde das Uran nach der von E. Gleditsch¹² beschriebenen, von H. Brearley¹³ ausgearbeiteten Methode als Uranylpyrophosphat bestimmt.

Sehr zuverlässig dürfte dieser Wert nicht sein, weil es bei dem angewendeten, sehr komplizierten Analysengang selbstverständlich sehr schwierig ist, vollkommen exakt zu arbeiten, noch dazu bei so großen Mengen. Kleinere Ungenauigkeiten konnten wir nicht vermeiden. Selbstverständlich wird man normalerweise den Uranwert durch eine besondere Bestimmung ermitteln. Für uns aber waren zwei Probleme von Interesse: einmal die Bestimmung des Thoriums nach Abscheidung mit Natriumsubphosphat direkt aus der noch uranhaltigen Lösung des Minerals und zweitens die Bestimmung des Urans bei Gegenwart größerer Mengen von Phosphorsäure im Zusammenhang mit der Arbeit von A. Schoep und W. Steinkuhler. Wir stellten die Schwierigkeiten dieser Trennung bei Gegenwart von viel Uran fest und erhielten schließlich einen, wenn auch nicht ganz zuverlässigen, so doch bei Berücksichtigung der bei früheren Analysen erhaltenen Prozentgehalte durchaus wahrscheinlichen Uranwert.

¹² E. Gleditsch, Archiv for Mathematisk og Naturvidenskab, B. 36, Nr. 1 (1912), Oslo.

¹³ H. Brearley, The Analytical Chemistry of Uranium. London 1903.

Analysenresultate:

Gangart (+ SiO ₂) .	0.165	} SiO ₂ (unlöslich) 0.159
Gangart (ohne SiO ₂)	0.006	
SiO ₂ (löslich)	1.053	
PbO (RaGO)	7.66	} Elektrolyse (Mittel)
Pb (RaG)	7.11	
PbO (RaGO)	7.62	} Sulfatmethode (Kontrollbestimmung, Mittel).
Pb (RaG)	7.07	
U ₃ O ₈	84.26	
U	71.46	

Analysen von „K VI“ und „K VII“.

Es war naheliegend, zu untersuchen, ob auch dann, wenn kein Thorium zugesetzt wurde, beim Bleisulfat Thorium zu finden war, d. h. also, ob sich die kleinen Mengen des im Mineral an und für sich vorhandenen Thoriums ebenso verhalten würden wie die zugesetzten, größeren Mengen. Diesem Zwecke dienten die Analysen „K VI“ und „K VII“. Die Einwage von „K VI“ betrug 29.8477 g, korr. 29.8431 g, die von „K VII“ war 29.6191 g, korr. 29.6179 g.

Bei „K VI“ wurde in der bei der Bleielektrolyse abgeheberten Lösung eine Subphosphatfällung vorgenommen. Vorher wurde mit H₂O₂ oxydiert. Der geglühte Niederschlag wog 0.0033 g, entsprechend 0.0021 g ThO₂. Jedoch konnte dieser Niederschlag auch noch Zirkon enthalten. Eine Trennung wurde nicht versucht. Im Filtrat des Subphosphatniederschlages wurden mit Oxalsäure seltene Erden gefällt, die demnach auch als schwerlösliche Sulfate bei P₁ geblieben waren (0.0692 g = 0.23% Oxyde).

In F₁ wurde eine Flußsäurefällung vorgenommen (mehrmaliges Abrauchen mit Flußsäure). Die Fluoride wurden wie bei Davis weiterbehandelt, doch nach der ersten Fällung des Thoriums mit Ammonnitrat und Wasserstoffsuperoxyd lösten wir den Niederschlag in Salzsäure und fällten das Thorium mit Natriumsubphosphat. Der geglühte Niederschlag wog 0.0056 g, entsprechend 0.0036 g ThO₂. Zirkon konnte dieser Niederschlag deshalb keines enthalten, weil es durch die Flußsäurefällung schon vom Thorium getrennt worden war, da Zirkonfluorid in überschüssiger Flußsäure löslich ist.

Der Fluoridniederschlag war nicht sehr bedeutend. Wenn man ihn gegen den späteren Wasserstoffsuperoxyd- und den Subphosphatniederschlag verglich, so war anzunehmen, daß er größtenteils aus Thoriumfluorid bestanden hatte. Es war also der größte Teil der seltenen Erden bei P₁ geblieben. Darauf deutet schon die relativ hohe Prozentzahl dieser Oxyde hin.

Die 0.0056 g ThP₂O₇ würden 0.012 % ThO₂ entsprechen. Betrachtet man die früher gefundenen 0.0033 g als Thoriumpyrophosphat (ohne Zirkon), was nicht ganz sicher ist, so ent-

sprechen diese 0·007% ThO_2 . Die Gesamtsumme an Thoriumoxyd wäre also maximal 0·019%. Diesem Wert haften natürlich die Unsicherheiten der Thoriumbestimmung als Pyrophosphat an.

Bei „K VII“ wurde das bei P_1 befindliche Thorium genau wie bei „K VI“ bestimmt. Der geglühte Subphosphatniederschlag wog jedoch nach Abzug des Gewichtes der Filterasche bloß 0·0001 g, war also fast gleich Null. Im Filtrat wurden ebenso wie bei „K VI“ die seltenen Erden gefällt. Die Summe ihrer Oxyde betrug 0·0616 g = 0·21%.

In F_1 wurde diesmal das Thorium nicht als Fluorid, sondern direkt aus der uranhaltigen Lösung mit Natriumsubphosphat gefällt. Der geglühte Niederschlag wog 0·0055 g. Ein Natrium-Kaliumkarbonataufschluß ergab einen wasserunlöslichen Rückstand von 0·0029 g ($\text{ThO}_2 + \text{ZrO}_2$). Nach Aufschluß mit Kaliumpyrosulfat wurden tatsächlich 0·0015 g ZrO_2 nachgewiesen (Trennung von Thorium mit Oxalsäure, Identitätsprobe mit Kurkumapapier, das sich beim Eindampfen der salzsaurigen Zirkonlösung auf dem Wasserbad deutlich braunrot färbte). Die 0·0015 g ZrO_2 würden 0·0032 g ZrP_2O_7 entsprechen. Zieht man diese von den ursprünglichen 0·0055 g „Pyrophosphaten“ ab, so bleiben 0·0023 g für das Thoriumpyrophosphat übrig, entsprechend 0·0015 g $\text{ThO}_2 = 0·005\%$. Die Summe $\text{ThO}_2 + \text{ZrO}_2$ wäre demnach 0·0030 g, was mit dem Gewichte des wasserunlöslichen Rückstandes von 0·0029 g in guter Übereinstimmung steht. Doch ist dem, in Anbetracht der früher betonten Unsicherheit der Subphosphatmethode, kein allzu großes Gewicht beizulegen.

Durch die Untersuchung von „K VI“ und „K VII“ scheint es wohl bewiesen zu sein, daß je nach den Umständen, auch bei ganz geringen Mengen Thorium ein gewisser, wechselnder Bruchteil der Gesamtmenge zum Bleisulfat (P_1) geht. Ferner scheint es uns, als ob die Abtrennung des Thoriums vom Uran mittels Flußsäure bessere Ergebnisse lieferte als die Subphosphatfällung. Dafür spricht die Tatsache, daß bei „K III“ mehr Thorium als bei „K IV“, bei „K VI“ mehr als bei „K VII“ gefunden, bzw. vielleicht eben weniger verloren wurde. Dies müßte allerdings noch genauer untersucht werden.

Anschließend seien die Resultate der Gangart- und der Bleibestimmung bei „K VI“ und „K VII“ angeführt.

	„K VI“	„K VII“	
Gangart (+ SiO_2) . .	0·202	0·068	
Gangart (ohne SiO_2)	0·015	0·004	
SiO_2 (unlöslich) . . .	0·186	0·064	
PbO (RaGO)	8·26	7·50	} Elektrolyse
Pb (RaG)	7·66	6·96	
PbO (RaGO)	8·16	7·40	} Sulfatmethode (Kontrollbestimmung)
Pb (RaG)	7·57	6·86	

Die scheinbare „Hydrolyse“ des Uranbleis.

Schon vor einer Reihe von Jahren hatte G. Kirsch beobachtet, daß das aus dem Morogoroerz, dem Brögerit von Moss und dem Katangaerz abgeschiedene Blei in Form des Nitrates nach dem Eindampfen zur Trockne und Aufnehmen mit heißem Wasser „hydrolysierte“ (Privatmitteilung). Diese Erscheinung konnte leicht reproduziert werden, und zwar sowohl bei Bleinitrat, das durch Auflösen von elektrolytisch aus dem Uranerz abgeschiedenem Bleioxyd gewonnen wurde, als auch bei solchem, welches auf dem Wege Bleisulfid-Bleisulfat-Bleihydroxyd-Bleioxyd (Elektrolyse)-Bleinitrat erhalten worden war.

Eine Reihe von Parallelversuchen zeigte, daß gewöhnliches Bleinitrat von Merck (purissimum) diese Erscheinung nicht zeigte. Auch Bleinitrat, welches aus Bleiacetat (p. a.) durch wiederholtes Abrauchen mit Merckscher Salpetersäure (p. a.) dargestellt worden war, zeigte keine derartige „Hydrolyse“. Auch wenn dieses Bleinitrat elektrolysiert und das aus dem abgeschiedenen Bleisuperoxyd durch Glühen erhaltene Bleioxyd in Salpetersäure gelöst wurde, fiel der Versuch negativ aus.

Nun wurde schon erwähnt, daß bei unseren Analysen eine Art Hydrolyse („Schaumbildung“) immer eintrat, wenn Thoriumnitrat zur Trockne verdampft und der Rückstand mit heißem Wasser aufgenommen wurde. Dies legte den Gedanken nahe, ob nicht auch beim Bleinitrat das Thorium die Ursache der „Hydrolyse“ sei. Es war denkbar, daß das Bleisuperoxyd bei der Elektrolyse Spuren von Thorium mitreißt, so wie dies ja auch für andere Elemente, z. B. Wismut, beobachtet worden war. Vielleicht auch konnte sich ThO_2 in Spuren anodisch abscheiden (analog dem PbO_2).

Es wurde daher folgender Versuch vorgenommen: Von einer Bleinitratlösung (purissimum, Merck) wurde ein Teil, der etwa 0.38 g Blei entsprach, mit 0.2971 g $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ versetzt. Dieses Thoriumnitrat hatte nach unseren Bestimmungen einen mittleren Gehalt von: 47.12% ThO_2 (Glühen des Oxalates, bzw. des Nitrates zu Oxyd). Die eingewogene Menge entsprach also: 0.1400 g ThO_2 .

Das Blei wurde nun elektrolysiert und ergab 0.4057 g $\text{PbO} = 0.3766$ g Pb. Die abgeheberte Lösung wurde zur Trockne verdampft, mit heißem Wasser aufgenommen (Schaumbildung, Flocken!), dann mit Salpetersäure angesäuert und das Thorium mit Oxalsäure und Ammonoxalat gefällt. Der filtrierte Niederschlag wurde gegläht und gewogen: 0.1397 g ThO_2 . Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem Wert 0.1400 g für die Einwage an Thoriumoxyd. Die Differenz beträgt 0.0003 g ThO_2 und liegt selbstverständlich innerhalb der Versuchsfehler.

Das geglähte Bleioxyd wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, hierauf mit heißem Wasser aufgenommen, wobei sich ganz deutlich die Erscheinung der „Hydrolyse“ zeigte. Nun wurde abermals zur Trockne verdampft, sodann mit Salzsäure mehrmals abgeraucht und schließlich mit Salzsäure 1:10 aufgenommen und das Bleichlorid filtriert. Die klare Lösung wurde in der üblichen Weise mit Natriumsubphosphat gefällt. Nach einigen Tagen fielen Spuren eines Niederschlages aus, dessen Aussehen völlig dem von Spuren Thoriumsubphosphat glich. Es scheint also tatsächlich bei der Bleielektrolyse eine Spur Thorium an die Anode mitzugehen.

Es mußte jetzt noch eine Erklärung dafür gewonnen werden, daß auch Bleinitrat „hydrolysierte“, welches, wie schon erwähnt, aus Bleisulfid auf dem Wege über das Sulfat, das Hydroxyd, das Superoxyd und das Oxyd erhalten worden war. Zu diesem Zwecke wurde folgender qualitativer Versuch ausgeführt:

Aus einer Lösung, welche etwa 1.14 g Blei in Form von Nitrat enthielt, wurde das Blei als Sulfat mit Merckscher Schwefelsäure p. a. abgeschieden, filtriert und gegläht. Hierauf wurde das Sulfat mit Ammoniak aufgeschlossen

und jetzt soweit als möglich in verdünnter Salpetersäure gelöst. Da ein Teil unlöslich blieb, wurde Ammoniak in großem Überschuß zugesetzt und neuerlich ein Aufschluß vorgenommen. Dies wurde noch dreimal wiederholt. Beim fünften Male löste sich zwar alles Bleihydroxyd in Salpetersäure, doch über Nacht fiel wieder eine geringe Menge Niederschlages aus. Er wurde einfach abfiltriert und vernachlässigt. Aus dem Filtrate wurde das Blei elektrolysiert. Das Bleisuperoxyd wurde zu Oxyd geglüht, hierauf in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und mit heißem Wasser aufgenommen. Auch jetzt blieb ein geringer Rückstand. Dieser Rückstand kann wohl nur Bleisulfat gewesen sein. Wie uns von Herrn Dozent Dr. G. Kirsch bestätigt wurde, wird bei der Bleielektrolyse, wenn die Lösung Sulfationen enthält, Bleisulfat an die Anode mitgerissen. Die verwendete Salpetersäure (Merck, p. a.) wurde auf Schwefelsäure geprüft, indem zweimal je 100 cm³ zur Trockne eingedampft, mit einem Tropfen verdünnter Salpetersäure angesäuert und mit Bariumchlorid gefällt wurden. Es zeigte sich so gut wie kein Niederschlag. Auch der Ammoniak war pro analysi (Kahlbaum). Es ist also wohl anzunehmen, daß trotz des fünfmaligen Ammoniakaufschlusses noch immer Sulfationen zurückblieben, die dann anodisch mitgerissen wurden und die scheinbare „Hydrolyse“ verursachten. Letztere Annahme würde auch erklären, daß die Elektrolysen-RaG-Werte bei „K III“, „K IV“, „K VI“ und „K VII“ sämtlich höher sind als die auf Grund der Bleisulfatmethode gewonnenen. Da das Bleisuperoxyd nur schwach geglüht wird, könnte wohl Bleisulfat zurückbleiben und so zu hohe Bleiwerte vortäuschen.

Der geschilderte Versuch macht also die Annahme, daß auch in dem erwähnten zweiten Falle der sogenannten „Bleihydrolyse“ Thorium eine Rolle spielt, durchaus überflüssig. Es wäre auch kaum zu glauben, daß Thorium, wenn auch nur in Spuren, regelmäßig von dem Bleisulfid mitgerissen werden sollte.

Wir untersuchten auch den Bröggerit von Moss, von dem wir aus dem Wiener Radiuminstitut einiges Material erhalten hatten, in bezug auf das „Hydrolyseprodukt“, d. h. den hydrolysierenden Teil des Bleinitrats. Bei anderen Versuchen hatten wir bereits festgestellt, daß das „Hydrolyseprodukt“ meist kein Blei enthielt.

Etwa 10 g oder etwas mehr Bröggerit wurden genau so behandelt wie seinerzeit die Morogoroerze¹⁴. Das elektrolytisch abgeschiedene Bleisuperoxyd wurde zu Bleioxyd geglüht und dieses dann in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und mit heißem Wasser aufgenommen. Der unlösliche Rückstand wurde filtriert, in Salzsäure 1:4 gelöst, Wasserstoffsuperoxyd zugefügt und zur siedenden Lösung Natriumsubphosphat hinzugesetzt. Am nächsten Tage hatte sich eine ganz geringe Menge Niederschlages gebildet, der wie Thoriumsubphosphat aussah. Der Niederschlag wurde abfiltriert und geglüht: 0.0011 g. Eine nähere Untersuchung wurde mit dieser geringen Menge Niederschlages nicht vorgenommen.

Das Filtrat vom Thoriumsubphosphat wurde geteilt. In einem Teil wurde mit Kaliumferrocyanid die Berlinerblaureaktion sehr deutlich erhalten, also Eisen nachgewiesen, im andern wurde eine Ammoniakfällung vorgenommen. Der Niederschlag wurde filtriert und auf dem Filter mit alkalischer Natriumstannitlösung übergossen, wobei er sich einwandfrei und stark schwarz färbte, was für Wismut spricht. Es wäre natürlich von vornherein naheliegend gewesen, das „Hydrolyseprodukt“ für Wismut zu halten, doch diesbezügliche, von G. Kirsch angestellte Versuche, chemisch und röntgenspektroskopisch Wismut nachzuweisen, hatten kein eindeutiges Ergebnis gezeitigt. Es erscheint demnach die ganze Frage noch nicht mit genügender Sicherheit geklärt und sie wird Gegenstand einer besonderen Arbeit sein.

¹⁴ E. Körner und F. Hecht, Monatsh. f. Chemie l. c.

Schlußbetrachtung.

Die vorstehend beschriebenen Versuche beweisen, daß die von C. W. Davis angegebene Methode, genau den Thoriumgehalt eines Uranerzes zu bestimmen, einer Verbesserung insofern bedarf, als man nach der Bleielektrolyse die abgeheberte Lösung nicht weggießen darf, sondern sie zur Hauptlösung (F_1), aus der das Thorium abgeschieden werden soll, hinzufügen muß, so wie das bei „K III“ geschehen ist. Der Thoriumoxydgehalt des von uns untersuchten Katangaerzes scheint maximal ein bis zwei Hundertstelprozent zu betragen. Für vollkommen aufgeklärt halten wir aber die Frage nach dem Prozentgehalt an Thoriumoxyd noch nicht. Das wird erst dann der Fall sein können, bis die angewendeten Abscheidungsmethoden an synthetischen Lösungen eingehend geprüft sein werden, was in einer künftigen Arbeit geschehen soll. Insbesondere bedürfen die Verhältnisse beim Thoriumsubphosphat noch gründlicher Klärung. Die Abscheidung des Thoriums als Fluorid ist allerdings von E. Gleditsch (l. c.) an synthetischen Lösungen geprüft worden. Indessen dürfte eine nochmalige Untersuchung trotzdem von Wert sein, da aus dem Thoriumgehalt der praktisch thoriumfreien Uranerzvorkommen auf die Richtigkeit oder Unrichtigkeit der von G. Kirsch geäußerten Ansicht¹⁵, daß das Thorium durch α -Zerfall eines hypothetischen Uranisotops mit dem Atomgewicht 236 entstanden sei, geschlossen werden kann. Nach dieser Anschauung müßte jede Pechblende einen ihrem Alter entsprechenden Minimalgehalt an Thorium aufweisen. Es wäre dann möglich, daß sich auf den Thoriumgehalt eines primären, kristallisierten Uranerzes eine Methode der Altersbestimmung des Minerals aufbauen ließe, die eine gute Kontrolle für die Altersbestimmung nach der Bleimethode bilden würde. Das Alter könnte nämlich aus dem Thorium-Uranverhältnis berechnet werden unter der Voraussetzung, daß das Mineral ursprünglich kein Thorium enthielt. Da nun C. W. Davis in der von ihm analysierten Katangapechblende überhaupt kein Thorium fand und daraus auf die Unrichtigkeit der Theorie von Kirsch schloß, war die vorliegende Arbeit auch für diese Frage von Bedeutung. Wenn sich die bis jetzt erhaltenen Werte für ThO_2 bestätigen sollten, dann würde dies allerdings bedeuten, daß das Thorium kein Zerfallsprodukt eines Uranisotops sein kann. Der Prozentgehalt an ThO_2 müßte bei unserem Erz nämlich rund das Zehnfache des gefundenen Wertes von 0.01–0.02% betragen.

Die hauptsächlichsten analytisch-chemischen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind, kurz zusammengefaßt, folgende:

¹⁵ G. Kirsch, Mitt. Inst. Radiumf., Wien, Nr. 150 (S. 551 ff.), 1922.

Zum Zwecke der Thoriumbestimmung muß beim Davis-
schen Analysengang die Lösung, aus der das Blei elektrolytisch
abgeschieden worden ist, mit dem uranhaltigen Filtrat, in
welchem später Thorium bestimmt werden soll, vereinigt
werden.

Die Fällung des Thoriums mit Natriumsubphosphat aus
der stark salzsauren Lösung des Uranminerals scheint nicht
ohne weiteres anwendbar zu sein, bedarf jedenfalls noch gründ-
licher Klärung, ebenso die weitere Analyse des Thorium-
subphosphatniederschlags. Es werden vermutlich bei der Fäl-
lung seltene Erden mitgerissen.

Es ist wahrscheinlich, daß bei der Elektrolyse von Blei
aus einer Nitratlösung, welche auch Thorium enthält, Spuren
von Thorium an die Anode mitgerissen werden.

Bei der von A. Schoep und W. Steinkuhler ange-
gebenen Methode der Uranbestimmung bei Gegenwart von
Phosphorsäure sind, wenn es sich um große Mengen von Uran
und Phosphorsäure handelt, die erforderlichen Fällungen mehr-
mals zu wiederholen.

Im ersten Teil der Untersuchung wird die Frage nach der
Funktion der Dichtung im Leben des Menschen behandelt.
Es wird versucht, die verschiedenen Auffassungen über
die Bedeutung der Dichtung zu rekonstruieren und zu
vergleichen. Dabei wird auf die historische Entwicklung
der Dichtung eingegangen, die von der antiken
Griechenzeit bis zur Neuzeit reicht. In der
antiken Welt war die Dichtung eine wichtige
Form der Kommunikation und hatte eine
starke soziale Funktion. In der Neuzeit
hat sich die Funktion der Dichtung
verändert, und sie ist heute vor allem
eine Form der individuellen
Selbstverwirklichung und
Kommunikation geworden.

Im zweiten Teil der Untersuchung wird die Frage nach
den Motiven der Dichtung behandelt. Es wird versucht,
die verschiedenen Motive der Dichtung zu rekonstruieren
und zu vergleichen. Dabei wird auf die historische
Entwicklung der Dichtung eingegangen, die von der
antiken Griechenzeit bis zur Neuzeit reicht. In der
antiken Welt war die Dichtung eine wichtige
Form der Kommunikation und hatte eine
starke soziale Funktion. In der Neuzeit
hat sich die Funktion der Dichtung
verändert, und sie ist heute vor allem
eine Form der individuellen
Selbstverwirklichung und
Kommunikation geworden.

Im dritten Teil der Untersuchung wird die Frage nach
den Formen der Dichtung behandelt. Es wird versucht,
die verschiedenen Formen der Dichtung zu rekonstruieren
und zu vergleichen. Dabei wird auf die historische
Entwicklung der Dichtung eingegangen, die von der
antiken Griechenzeit bis zur Neuzeit reicht. In der
antiken Welt war die Dichtung eine wichtige
Form der Kommunikation und hatte eine
starke soziale Funktion. In der Neuzeit
hat sich die Funktion der Dichtung
verändert, und sie ist heute vor allem
eine Form der individuellen
Selbstverwirklichung und
Kommunikation geworden.

**Nächste Sitzungen der mathem.-naturw. Klasse der Akademie
der Wissenschaften in Wien 1928:**

12. Juli;
18., 25. Oktober;

2., 8., 16., 22., 29. November;
6., 13. Dezember.

Soeben erschien:

Chemische Laboratorien

Ihre neuzeitliche Einrichtung und Leitung

Von

Professor Dr. Alfred Behre

Direktor des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona

X und 113 Seiten mit 34 Tafeln. Preis brosch. M. 6.—, geb. 7.—

Aus dem Vorwort:

In diesem Buche soll den Fachgenossen ein Wegweiser gegeben werden, wie ein den neuzeitlichen Ansprüchen Rechnung tragendes Laboratorium einzurichten und zu leiten ist. Gewiß mögen die Laboratoriumseinrichtungen mancher Universitäten, mancher wissenschaftlichen Anstalten und mancher großen Fabrikunternehmungen schon jetzt mustergültig sein, aber ein Blick in die chemischen Laboratorien für allgemeine Untersuchungszwecke und auch in solche für die chemischen Industrien aller Art zeigt uns vielfach Zustände, die sowohl im Interesse des Ansehens der chemischen Wissenschaft wie in dem der Leistungsfähigkeit unserer Industrie, sowie schließlich in dem der in den Laboratorien beschäftigten Personen dringend abänderungsbedürftig erscheinen. Hier soll das Buch Anregungen bringen, wie auch unter Umständen mit geringen Mitteln etwas Neuzeitliches geschaffen werden kann.

Inhaltsübersicht:

I. Allgemeiner Teil. A. Das Gebäude und seine baulichen Einrichtungen. 1. Allgemeines über die Arten von chemischen Laboratorien. 2. Lage des Gebäudes. 3. Architektur. 4. Raumverteilung, Zahl, Art, Beschaffenheit und Lage der Räume. 5. Fenster, Türen. 6. Fußböden. 7. Wandanstriche. 8. Abzüge und Abzugsrohre. 9. Lüftungsanlagen. 10. Heizungsanlagen. 11. Warenaufzüge. 12. Allgemeines über Verlegung von Leitungsrohren. 13. Gasleitungsanlagen. 14. Wasserleitungsanlagen. 15. Dampfleitungs- und Warmwasseranlagen. 16. Dünnluft- (Vakuum-) und Druckluftleitungsanlagen. 17. Abwasserleitungsanlagen. 18. Elektrische Anlagen. 19. Einrichtungen besonderer Räume (Nebenräume): a) Waagenraum, b) Titrierraum, c) Dunkelraum, d) Raum für Mikroskopie und Bakteriologie, e) Raum für physikalisch-chemische und ähnliche Arbeiten, f) Kühlraum, g) Schwefelwasserstoff- (Stink-) Raum, h) Spülraum, i) Aufbewahrungs- (Sammlungs-) Räume, k) Werkstätten, l) Tierställe, m) Vortragsraum. 20. Sicherheitseinrichtungen. **B. Laboratoriumseinrichtungen im besonderen. C. Kosten des Baues und der Einrichtung. D. Technische Hilfskräfte. E. Bücherei. F. Büroeinrichtungen. II. Zusammenstellung der benutzten Schriften. III. Sachverzeichnis. IV. Pläne von Laboratoriumsanlagen (Tafeln 1—21).** A. Pläne eines Laboratoriumsraumes (Grundriß und Aufrisse) der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roeßler in Frankfurt. B. Pläne der Laboratoriumsanlagen des Chemischen Instituts für angewandte Chemie der Universität Erlangen. C. Pläne der Laboratoriumsanlagen der Chemischen Institute der Technischen Hochschule in Dresden. D. Pläne der Laboratoriumsanlage der Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt in Kiel. E. Plan der Laboratoriumsanlage des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona. **V. Bilder (Tafeln 22—33).**

Kolloidforschung in Einzeldarstellungen

Herausgegeben von R. Zsigmondy

BAND I Das kolloide Gold

Von R. Zsigmondy und P. A. Thiessen, Göttingen

1926. X und 229 Seiten mit 11 Abbild. Preis geh. M. 11.70, geb. M. 14.—

Der vorliegende Band behandelt das kolloide Gold und hat mit Recht als *Musterbeispiel* dafür zu gelten, wie solche Einzeldarstellungen abzufassen sind.

Chemiker-Zeitung.

BAND II Das kolloide Gold in Biologie und Medizin

Die Goldsolreaktion im Liquor cerebrospinalis

Von Dr. Ernst Joël

1926. VIII und 115 Seiten mit 21 Abbildungen. Geh. M. 6.—, geb. M. 7.50

... ein *vorzüglicher, klärender und kritischer Führer* durch die bisher sehr widerspruchsvolle Literatur über das kolloide Gold.

Ber. über d. ges. Biologie.

BAND III Einführung in die Chemie der polymeren Kohlenhydrate

Ein Grundriß der Chemie der Stärke, des Glykogens, der Zellulose und anderer Polysaccharide

Von P. Karrer

o. Professor an der Universität Zürich

IX und 285 Seiten. Preis geh. M. 13.—, geb. M. 16.—

The volume can be heartily recommended to all workers in the field of polysaccharide chemistry.

J. of Americ. chem. Soc.

BAND IV Pyrosole

Das kolloide Phänomen in der glühend flüssigen Materie und seine Erstarrungszustände

Von Richard Lorenz und Wilhelm Eitel

X und 290 Seiten. Mit 22 Figuren im Text und 22 Tafeln

Brosch. M. 18.—, geb. M. 20.—

Das *schön und anregend geschriebene* und mit großer Sorgfalt ausgestattete Buch wird der Chemiker und der Mineraloge mit gleich großem Interesse und gleich großer Freude lesen.

Z. f. physik. Chemie.

BAND V Das Polarisationsmikroskop

Seine Anwendung in der Kolloidforschung und Färberei

Von Prof. Dr. H. Ambronn und Dr. A. Frey

X und 195 Seiten mit 48 Abbildungen und 1 farbigen Tafel

Brosch. M. 12.—, geb. M. 13.80

Es ist außerordentlich zu begrüßen, daß Ambronn seine im Laufe eines Menschenalters erprobten didaktischen Erfahrungen bei leichtverständlicher Darstellung in diesem Buch niedergelegt hat.

Naturwissenschaften.

BAND VI Katalyse mit kolloiden Metallen

Von Walter Hückel

Privatdozent an der Universität Göttingen

VIII und 86 Seiten mit 10 Abbildungen. Brosch. M. 5.—, geb. M. 6.—

Das Buch, das *durchweg flüssig und anregend* geschrieben ist, kann sowohl als praktische Anleitung wie zur theoretischen Orientierung bestens empfohlen werden.

Z. f. angew. Chemie.

BAND VII Adsorption und Kapillarkondensation

Theorien der Adsorption und Kapillarkondensation von Gasen und Dämpfen, von festen Oberflächen und porösen Körpern

Von Erich Hückel

Privatdozent an der Eidgenössischen Techn. Hochschule Zürich

VIII und 308 Seiten mit 34 Abbild. Preis brosch. M. 18.—, geb. M. 20.—

Dieses Buch ist ein sehr wertvoller Zuwachs unserer kapillarchemischen Literatur.

Z. f. physik. Chemie.

